



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :
Mouna CHKIR

le : vendredi 10 juin 2011

Titre :

Synthèse de gels phosphocalciques issus de déchets industriels carbonatés
Caractérisation physico-chimique, thermique et rhéologique

JURY

M. Eric CHAMPION
M. Lev FILIPPOV
M. Ange NZIHOU
M. Patrick SHARROCK
M. Guy DEPELSENAIRE

Professeur, SPCTS,
Professeur, INPL, Nancy
Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi
Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse
Ingénieur, SOLVAY SA, Bruxelles

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :
RAPSOEE

Directeur(s) de Thèse :

M. Ange NZIHOU
M. Patrick SHARROCK

Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi
Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse

Rapporteurs :

M. Eric CHAMPION
M. Lev FILIPPOV

Professeur, SPCTS, Limoges
Professeur, INPL, Nancy

*À la mémoire de ma Mère,
Sa lumière ne cesse de guider mes pas.*

À mon Père,

Et à toute ma Famille et mes Amis

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des SOLides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement (RAPSODEE) de l'Ecole des Mines d'Albi Carmaux (EMAC).

Cette expérience a été l'une des plus enrichissantes et constructives dans ma vie, et ce grâce aux échanges variés que j'ai pu avoir avec de nombreuses personnes que je tiens à remercier particulièrement.

Je commencerais par exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Monsieur Ange NZIHOU et Monsieur Patrick SHARROCK pour leur encadrement, les conseils qu'ils n'ont cessé de me prodiguer, ainsi que pour leur encouragement.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une thèse CIFRE mettant en collaboration SOLVAY et l'EMAC. Je remercie vivement SOLVAY en la personne de Madame Christine TAHON, pour cette étude enrichissante ainsi que pour le soutien financier qui a permis de la réaliser dans de très bonnes conditions. J'adresse également mes remerciements à Monsieur Guy DEPLSENAIRE pour le suivi régulier de mes travaux ainsi que pour ces conseils judicieux.

Je remercie Monsieur Eric CHAMPION d'avoir accepté de juger ce travail et de présider mon jury de thèse.

J'exprime également ma gratitude à Monsieur Lev FLIPPOV, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier tout le personnel de l'EMAC, leur accueil chaleureux et amical a facilité mon intégration dans cette école et a fait de ces années de thèse une expérience enrichissante tant scientifiquement que humainement.

J'adresse un grand merci à l'ensemble des thésards et membres du RAPSODEE pour la période que j'ai passée parmi eux, je ne pourrais citer de nom de peur d'en oublier !!!

Je tiens à remercier tous mes amis, qui m'ont beaucoup soutenue et encouragée, et particulièrement Rachid, Ouahiba, Fatima-Zahra, Nadia, Hassen, Jocelyn, Nathalie, Marcio, Cristina. Un merci particulier à Mohammed KEMIHA et Younes CHHITI, qui ont survécu avec moi pendant cette thèse à toutes mes joies et mes peines !!!

Ce travail n'aurait pu aboutir ni même voir le jour sans le soutien et l'appui de ma famille, je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance envers leur compréhension et leur patience dans les moments les plus difficiles.

Table des matières

NOMENCLATURE	13
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	23
I. LES PHOSPHATES DE CALCIUM	25
I.1. GENERALITES.....	25
I.2. STRUCTURE CRISTALLINE DES PHOSPHATES DE CALCIUM	25
I.3. L'HYDROXYAPATITE	27
<i>I.3.1. Structure cristalline.....</i>	<i>27</i>
a. Substitution de Ca^{2+}	28
b. Substitution de PO_4^{3-}	28
c. Substitution de OH^-	29
<i>I.3.2. Propriétés physico-chimiques et thermiques</i>	<i>29</i>
a. Spectre Infrarouge.....	29
b. Spectre de diffraction des rayons X.....	30
c. Stabilité thermique.....	31
I.4. METHODES DE SYNTHÈSE DE LA CA-HAP.....	31
<i>I.4.1. Réactions en voie humide</i>	<i>31</i>
<i>I.4.2. Réactions en phase solide.....</i>	<i>32</i>
<i>I.4.3. Réactions en sels fondus</i>	<i>33</i>
<i>I.4.4. Réactions sol-gel.....</i>	<i>33</i>
II. CARBONATES DE CALCIUM	35
II.1. CALCITE.....	37
<i>II.1.1. Propriétés physico-chimiques.....</i>	<i>37</i>
<i>II.1.2. Occurrence et utilisations</i>	<i>38</i>

II.2. ARAGONITE	39
III. LA RHEOLOGIE	41
III.1. GENERALITES	41
III.2. MOUVEMENT DE CISAILLEMENT	42
III.3. DIFFERENTS COMPORTEMENTS DE FLUIDES	45
III.4. MESURE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES	47
IV. LES GELS	49
IV.1. LES FAMILLES DE GELS	49
IV.1.1. Gels minéraux	49
IV.1.2. Aérogels issus de précurseurs ioniques	50
IV.2. CARACTERISATION DES GELS	50
IV.2.1. Comportement viscoélastique des gels	50
IV.2.2. Contrainte de rupture des gels	50
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	55
I. MATERIAUX DE SYNTHÈSE	57
II. SYNTHÈSE DES PHOSPHATES DE CALCIUM APATITIQUES	60
II.1. METHODES DE SYNTHÈSE	60
II.1.1. Synthèse avec les nitrate de calcium et les chlorures de calcium	60
II.1.2. Synthèse avec le carbonate de calcium	61
II.2. PARAMETRES EXPERIMENTAUX ETUDIES	63
II.2.1. Rapport Solide/Liquide	63
II.2.2. Rapport Calcium/Phosphore	63
II.2.3. pH	64
II.2.4. Température	64
II.2.5. Conditions d'agitation	65
III. METHODES DE CARACTERISATION	66
III.1. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS A L'ETAT SOLIDE	66
III.1.1. Observations au MEBE	66
III.1.2. Granulométrie	66
III.1.3. Humidité résiduelle	66
III.1.4. Mesure du caractère acido-basique	67

III.1.5. Matière organique.....	67
III.1.6. Composition chimique	67
III.1.7. Teneur en carbonates.....	68
III.1.8. Surface spécifique.....	68
III.1.9. Densité vraie.....	69
III.1.10. Diffraction des rayons X.....	69
III.1.11. Spectroscopie Infra-Rouge.....	69
III.1.12. Analyses thermiques.....	69
III.2. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES GELS	70
CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET THERMIQUE.....	73
I. CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES	76
I.2. GRANULOMETRIE	76
I.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ENVIRONNEMENTAL	77
I.2.1. Carbonates Decalco.....	77
I.2.2. Carbonates Crayere	78
I.3. SURFACE SPECIFIQUE.....	79
I.4. SPECTROMETRIE INFRAROUGE.....	79
I.5. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	80
I.6. ANALYSES CHIMIQUES	82
I.7. ANALYSES THERMIQUES	82
II. CARACTERISATION DES PRODUITS DES SYNTHESES CARBONATES.....	85
II.1. OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ENVIRONNEMENTAL	85
II.1.1. Synthèse avec du CaCO_3 pur.....	85
II.1.2. Synthèse avec les carbonates crayere	89
II.1.3. Synthèse avec les carbonates decalco.....	91
II.2. GRANULOMETRIE.....	92
II.3. ANALYSES INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER.....	94
II.3.1. Synthèses à partir des carbonates purs.....	94
I.3.2. Synthèses carbonates crayere.....	96
I.3.3. Synthèses carbonates decalco	96
II.4. DIFFRACTION DES RAYONS X	99
II.4.1. Synthèses carbonates purs.....	99

II.4.2. Synthèses carbonates decalco.....	103
II.5. Analyse thermique.....	104
II.6. TAUX DE CONVERSION	106
III. INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX	109
III.1. INFLUENCE DE LA DILUTION	109
III.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	110
III.3. INFLUENCE DU RAPPORT Ca/P	112
III.4. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION	113
CHAPITRE IV : CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES GELS PHOSPHOCALCIQUES.....	117
I. FORMATION DES GELS PHOSPHOCALCIQUES.....	120
I.1. CARACTERISATION A PARTIR DES CARBONATES DE CALCIUM PURS	120
I.1.1. Mesures de la viscosité et de la contrainte de cisaillement.....	120
I.1.2. Modèles de Cross et de Hershel-Burkely	124
a. Equation de Cross	124
b. Equation de Herschel-Burkley	126
I.1.3. Module de perte et de restauration.....	127
I.2. COMPARAISON DES DIFFERENTS CARBONATES.....	129
I.2.1. Viscosité et contrainte de cisaillement	129
I.2.2. Modules de perte et de restauration.....	130
II. INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX	131
II.1. INFLUENCE DE LA DILUTION.....	131
II.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	132
CONCLUSION GENERALE.....	137
PERSPECTIVES	138
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	141
ANNEXES	I
I. ANNEXE TECHNIQUE.....	III
1. RHEOLOGIE.....	III
2. SPECTROMETRIE D'EMISSION ATOMIQUE ICP (INDUCED COUPLED PLASMA).....	IV
3. CHROMATOGRAPHIE	IV

4. DIFFRACTION DES RAYONS X	V
5. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE	VII
6. ANALYSES THERMIQUES.....	IX
7. SURFACE SPECIFIQUE	X
8. DENSITE.....	XI
II. CARACTERISATION DES POUDRES SYNTHETISEES	XIII
III. CARACTERISATION DES GELS PHOSPHOCALCIQUES	XV

Nomenclature

Ca-HAp : Hydroxyapatite

MEBE : Microscopie Electronique à Balayage Environnemental

EDAX : Analyse Dispersive en Energie de rayons X

IRTF : InfraRouge à Transformée de Fourier

DRX : Diffraction des Rayons X

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

σ : Contrainte de traction (Pa)

ε : Déformation relative

E : Module d'Young (Pa)

$\dot{\gamma}$: Gradient de vitesse dans l'épaisseur du fluide (s^{-1})

η : Viscosité dynamique (Pa.s)

γ : Déformation

e : Epaisseur entre les deux plaques (m)

l(t) : longueur parcourue par un élément de liquide du plan supérieur (m)

V : Vitesse (m/s)

ν : Viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)

η : Viscosité dynamique (Pa.s)

ρ : masse volumique du liquide

τ : contrainte de cisaillement (Pa)

τ_0 : Contrainte seuil (Pa)

n : Indice d'écoulement (-)

ω : Fréquence de la rotation (rad/s)

δ : Angle de déphasage (rad)

G' : Module de conservation

G'' : Module de perte

$\Delta\ell$: Etirement

F : Force (N)

R : Concentration de la phase liquide initiale

λ : Longueur d'onde (Å)

d : distance inter-réticulaire

Introduction Générale

Les quantités de déchets générées chaque année principalement par les ménages et les industries ne cessent d'augmenter. En effet, la production mondiale a atteint plus de 3,4 billions de tonnes en 2006. Outre l'aspect quantitatif, la complexité de ces rejets devient particulièrement problématique.

Les deux méthodes classiques les plus utilisées pour la gestion des déchets solides sont le stockage et l'incinération. Cette dernière a montré une efficacité particulière à réduire considérablement les quantités de résidus à moins de 70% en masse et près de 90% en volume de déchets.

Cependant, le problème se pose au niveau des teneurs en composés toxiques dans les sites de stockage et en sortie des cheminées d'incinérateurs, qui peuvent s'avérer élevées par rapport aux normes légales. En effet, leur admission dans les sites de stockage est désormais soumise à des restrictions définies dans l'arrêté du 30 décembre 2002 relatif au stockage des déchets dangereux. L'incinération de ces déchets est aussi sujette à une législation qui délimite les valeurs limites de certains composés (monoxyde de carbone, poussières totales et métaux...) dans les émissions atmosphériques selon l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux.

En outre, l'épuration des eaux résiduaires par les méthodes classiques telles que le traitement physico-chimique ou biologique reste bien limitée en rendement. Ceci résulte de la présence d'éléments tels que les métaux lourds et autres substances toxiques qui inhibent fortement le bon déroulement de ces différents traitements actuellement utilisés.

Le cadre législatif concernant la préservation de l'environnement et des milieux naturels est donc de plus en plus contraignant par rapport aux concentrations de certains composés, que ce soit dans les fumées d'incinérateurs rejetées dans l'atmosphère ou bien dans les eaux résiduaires à déverser dans des stations d'épuration urbaines ou directement dans la nature.

Dans ce cadre précis, certains matériaux ont bénéficié d'un intérêt accru du fait de leur aptitude à adsorber et fixer les polluants. Parmi ces matériaux les phosphates de calcium apatitiques ont été identifiés comme étant des matériaux présentant une forte aptitude à piéger par adsorption et échange ionique les métaux lourds.

L'hydroxyapatite (Ca-HAp) est un minéral dont l'utilisation est très courante dans le domaine médical sous forme de revêtements pour les prothèses ou de substituts osseux. Son intérêt résulte de sa parfaite biocompatibilité et de sa bioactivité.

L'utilisation de ce biomatériau dans les applications environnementales est plus récente et n'a connu un réel essor que depuis ces dernières années. La justification de cet emploi se trouve dans les propriétés même de la Ca-HAp. En effet, les phosphates de calcium apatitiques présentent plusieurs avantages parmi lesquels nous pouvons principalement citer la capacité d'adsorption, l'échange cationique et anionique et la stabilité thermique.[1-7]

Les différentes études réalisées sur les Ca-HAp ont mis l'accent sur la surface spécifique dont l'intérêt est considérable dans les mécanismes d'adsorption. En effet, ces études ont démontré que la surface spécifique dépend de manière de la granulométrie de la porosité lesquelles dépendent des paramètres opératoires choisis tels que le pH, la température, la nature des réactifs et les conditions d'agitation.

La présente étude s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés dans la thématique de recherche sur le traitement et la valorisation des déchets au centre RAPSODEE en collaboration avec le Groupe industriel SOLVAY. Ces différents travaux ont été consacrés à l'étude de la synthèse de la Ca-HAp par voie humide. Les poudres obtenues ont ensuite été utilisées dans diverses applications dont on cite principalement la fixation des métaux lourds en phase liquide [8,9] et dans le traitement des fumées d'Usines d'Incineration d'Ordures Ménagères [10,11] et pour la stabilisation des métaux lourds dans les déchets solides tels que les sédiments [12,13].

Nous nous intéressons dans ce travail à la synthèse de la Ca-HAp par voie humide à partir de carbonates de calcium en s'affranchissant des étapes de lavage, filtration et séchage. Ainsi nous évitons le rejet de solutions de sels de nitrates ou encore de chlorures lors des synthèses réalisées à partir du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et du CaCl_2 .

Les gels phosphocalciques étudiés précédemment ont été synthétisés à partir nitrates de calcium et de chlorures de calcium. Bien que ces synthèses soient rapides à température ambiante et quasi-complètes du point de vue rendement, il en résulte des gels chargés en sels. De ce fait, pour cette étude nous avons favorisé les carbonates de calcium comme source de calcium dans les synthèses réalisées. [11,14]

Cette méthode présente l'intérêt d'obtenir des gels aqueux contenant uniquement des phosphates de calcium. Le deuxième intérêt de cette méthode réside dans la possibilité de substituer les carbonates de calcium purs par des résidus calciques riches en carbonates de calcium. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé des résidus provenant du site

SOLVAY de Dombasle sur Meurthe qui produit des carbonates de sodium par le procédé SOLVAY®.

Les enjeux principaux de ce travail concernent la compréhension de l'évolution du mélange réactif vers un gel phosphocalcique au cours de sa synthèse et aussi l'étude des potentialités des résidus calciques en tant que source de calcium dans la réaction.

Pour réaliser cette étude, nous avons effectué la caractérisation des gels de différentes compositions et à chaque étape de leur évolution durant la synthèse avant leur stabilisation.

Le présent travail vise à étudier l'influence de plusieurs paramètres sur la formation d'un gel et de ses propriétés. Parmi ces paramètres, nous citons la concentration du solide, le pH, la température, le rapport Calcium/Phosphore (Ca/P). Des caractérisations fines du gel obtenu dans chacune des conditions opératoires testées sont effectuées du point de vue physique, chimique, thermique et rhéologique.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier est consacré à une revue bibliographique concernant les phosphates de calcium, leur structure, leur intérêt environnemental et les différentes techniques de synthèse. Cette revue rappelle également les propriétés des carbonates de calcium et leurs caractéristiques principales en fonction de leurs structures. Les principes de base de la rhéologie ainsi que la classification des fluides en fonction de leurs propriétés rhéologiques seront également présentés.

Les méthodes de synthèse mises en œuvre dans le cadre de notre étude, les réactifs utilisés dans ces synthèses ainsi que les différentes méthodes de caractérisation exploitées pour cerner le comportement du gel synthétisé ont fait l'objet du deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats de la caractérisation chimique et thermique des résidus calciques industriels utilisés comme des matières premières ainsi que les différents gels fabriqués. Les résultats obtenus sur la cinétique de la réaction de synthèse des phosphates de calcium à partir des carbonates de calcium en utilisant la méthode thermogravimétrique sont également présentés.

Enfin, le dernier chapitre concerne l'étude rhéologique des fluides synthétisés et plus particulièrement les gels phosphocalciques. Cette partie traite l'évolution des propriétés rhéologiques telles que la viscosité et l'élasticité des produits de synthèse en fonction des différents paramètres opératoires.

CHAPITRE I

Revue Bibliographique

I. Les phosphates de calcium

I.1. Généralités

Les phosphates de calcium constituent la phase minérale majeure des tissus durs des vertébrés. En utilisant la diffraction des rayons X, De Jong [15] a montré en 1926 l'analogie du minéral osseux avec les minéraux de phosphate de calcium possédant une structure apatitique.

Depuis, de nombreux travaux fondamentaux ont étudié les phosphates de calcium de synthèse débouchant ainsi sur plusieurs applications biologiques et cliniques. En effet, ce biomatériau est le plus utilisé en chirurgie osseuse ou dentaire lorsque des apports de matériaux de comblement sont nécessaires. Les similarités existant entre la composition chimique de ces matériaux et celle du tissu dur des os et des dents leur procurent des propriétés de biocompatibilité et de bioactivité. Ainsi ils deviennent utilisables comme substitut osseux permettant un comblement ou une augmentation de volume osseux éventuellement accompagné d'une libération de principe actif. [16-19]

Les phosphates de calcium sont classés en plusieurs familles en fonction du rapport molaire Ca/P (Tableau I.1). Ce rapport influence la stœchiométrie ainsi que les propriétés de dissolution qui dépendent également de leurs caractéristiques physico-chimiques en particulier de la structure cristallographique et de la surface spécifique.

I.2. Structure cristalline des phosphates de calcium

Parmi les phosphates de calcium, les apatites constituent une famille de composés ioniques décrite par la formule chimique $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$ dans laquelle :

- Me : un métal bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ...),
- XO_4 : un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} ...),
- Y: un anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ...).

Les apatites cristallisent généralement dans un système hexagonal. Les paramètres de maille a, b et c dépendent de la nature des ions Me, XO_4 et Y. Le composé le plus répandu dans la nature est la fluoro-apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ et le composé le plus utilisé dans le domaine de la biologie est l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. [20]

Phosphates de calcium	Formule chimique	Abréviation	Ca/P
Phosphate monocalcique			
Anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCP	0,50
Monohydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	MCPA	0,50
Phosphate dicalcique			
Anhydre (monétite)	CaHPO_4	DCPD	1,00
Dihydraté (Brushite)	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	DCPA	1,00
Phosphate octocalcique			
Triclinique	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	OCPt	1,33
Apatitique	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{OH})_{0,5}$	OCPa	1,33
Amorphe	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	1,33
Phosphate tricalcique			
α ou β	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP (α , β)	1,50
Apatitique	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	TCPa	1,50
Amorphe	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$	ACP	1,50
Hydroxyapatite phosphocalcique			
Stœchiométriques	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
Non-stœchiométriques	$(\text{Ca}_{10-x})(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x((\text{OH})_{2-x})$	PCA	1,33–1,67
Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

Tableau I.1. Les différents phosphates de calcium [16].

L'une des particularités de cette structure concerne sa capacité à accepter un grand nombre de substituants anioniques et cationiques. [21]

Ainsi, les cations bivalents (Me^{2+}) peuvent être remplacés par d'autres cations bivalents (Cd^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}), par des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Li^+ ...) ou trivalents (La^{3+} , Eu^{3+} , Ga^{3+} ...) et également par des lacunes. [22-24]

Les anions XO_4^{3-} peuvent également être substitués par des anions trivalents (VO_4^{3-} , MnO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , bivalents (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) ou tétravalents (SiO_4^{4-} , GeO_4^{3-} ...). [15-17]

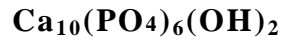
Les groupements Y^- peuvent aussi être substitués par des ions monovalents (Cl^- , I^- , Br^- ...), bivalents (CO_3^{2-} , O^{2-} , S^{2-} ...) et/ou par des lacunes. [25-27]

Lorsque des ions de valences différentes coexistent sur un même site les mécanismes de compensation des charges impliquent des modifications structurales et la création de lacunes cationiques (sites Me) et/ou anioniques (sites Y).

I.3. L'hydroxyapatite

I.3.1. Structure cristalline

L'hydroxyapatite (Ca-HAp) stœchiométrique a pour formule chimique :



Le rapport atomique Ca/P de la Ca-HAp phosphocalcique stœchiométrique est de 10/6. La maille contient 10 Ca^{2+} , 6 PO_4^{3-} et 2 OH^- . Elle cristallise dans le système hexagonal selon le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ [28]. Les dimensions de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite sont : $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 9,432 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 6,881 \text{ \AA}$

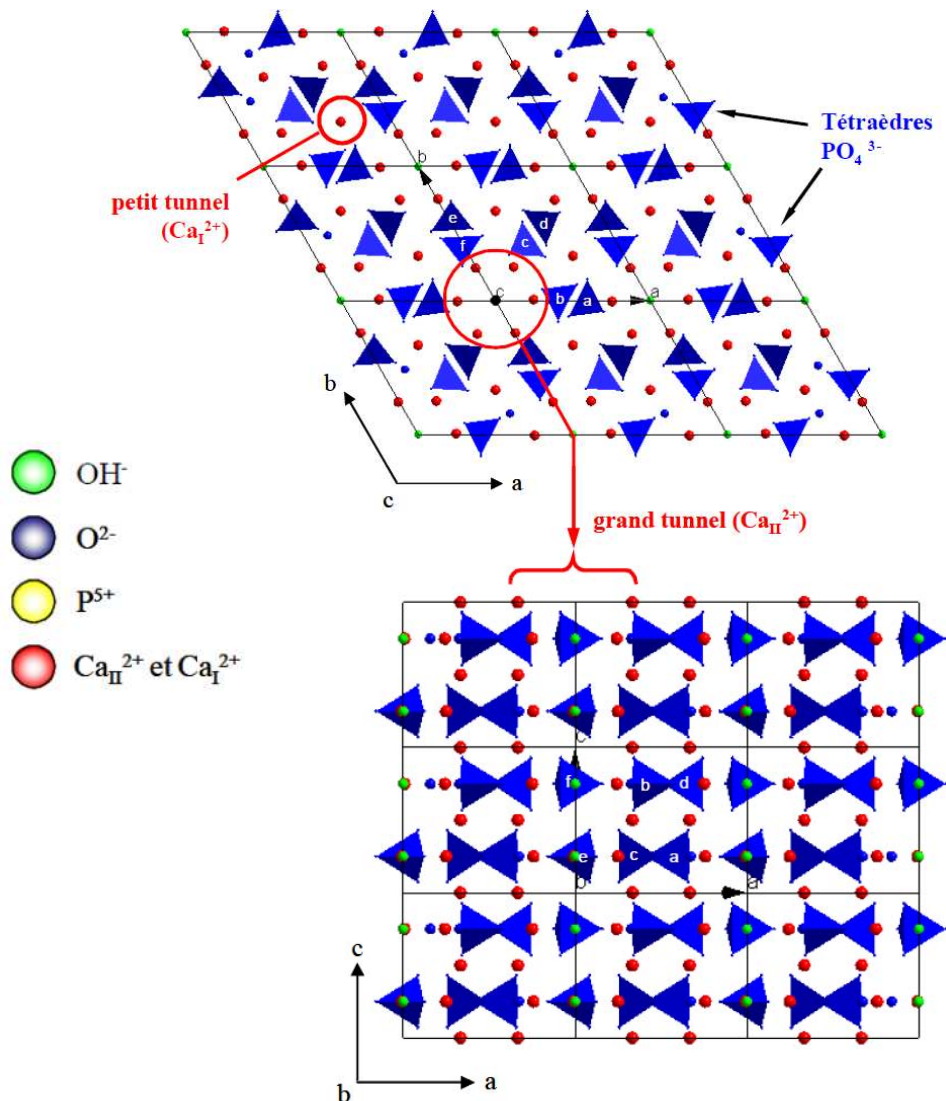


Figure I.1 : Projection de la structure de la Ca-HAp sur les plans (001) et (010)

La maille élémentaire de la Ca-HAp, représentée sur la figure I.1 consiste en un empilement de groupements phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe « c ». Le premier coïncide avec l'axe ternaire de la structure. Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca(I). Le second type de tunnel dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium, notés Ca(II).

Les tunnels jouent un rôle très important sur les propriétés physico-chimiques de la Ca-HAp. Grâce à ces tunnels, différents ions peuvent se substituer dans les Ca-HAp.

Ces substitutions induisent une légère variation du diamètre moyen des tunnels et modifient ainsi les propriétés des Ca-HAp. Les différentes apatites dérivent de la Ca-HAp par la substitution totale ou partielle des cations et/ou des anions par d'autres cations, anions ou des lacunes [17]. Les différentes possibilités de substitutions sont répertoriées dans le tableau I.2.

Ca^{2+}		PO_4^{3-}		OH^-		
Sr_2^+	Na^+	AsO_4^{3-}	SO_4^{2-}	F^+	CO_3^{2-}	
Pb_2^+	K^+	VO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	Cl^-	S_2^{2-}	O_2
Cd_2^+	La_3^+	SiO_4^{4-}	CO_3^{2-}	Br^-	O_2^{2+}	H_2O
Mn_2^+	Mg_2^+			I^-	Lacune	
Ba_2^+	Lacune					

Tableau I.2. Substitutions possibles dans le réseau apatitique.

a. Substitution de Ca^{2+}

Mg^{2+} et Na^+ sont des ions très abondants dans les tissus biologiques. L'incorporation de Mg^{2+} dans la structure apatitique est limitée mais elle peut diminuer le paramètre « a » dans la maille ainsi que le taux de cristallinité.

En raison des similitudes de taille atomique entre Ca^{2+} et Na^+ , l'incorporation de ce dernier ne change pas les paramètres cristallins.

b. Substitution de PO_4^{3-}

La substitution par des carbonates diminue le paramètre « a » et augmente légèrement le paramètre « c » de l'apatite. Le CO_3^{2-} conduit à un minéral défini comme apatite de type B qui est la plus importante dans les apatites biologiques. Elle se produit lors de la préparation

des apatites soit par précipitation directe soit par hydrolyse des autres phosphates de calcium en présence de carbonate.

c. Substitution de OH⁻

Généralement les anions qui se substituent aux ions OH⁻ se disposent dans les tunnels de l'apatite.

I.3.2. Propriétés physico-chimiques et thermiques

a. Spectre Infrarouge

L'absorption du rayonnement infrarouge par la Ca-HAp est due à la vibration des ions phosphates et des ions hydroxydes. La Figure I.2 présente le spectre d'absorption infrarouge d'une Ca-HAp stœchiométrique (Ca/P = 1,67). Ce spectre montre la présence de deux pics pour les ions OH⁻, à environ 3600 cm⁻¹ et 630 cm⁻¹ attribués aux fréquences d'élongation O-H. Deux groupements de pics sont présents pour les ions PO₄³⁻ aux alentours de 1050 cm⁻¹ et 600 cm⁻¹ correspondant aux déformations symétriques et antisymétriques.

La position des différents pics correspondants respectivement aux groupements hydroxyl, carbonates et phosphates a été étudiée par Rehman et Bonfield [29] pour des Ca-HAp commerciales et une apatite carbonatée synthétisée pour des applications biomédicales (Tableau I.3).

Position des pics (cm ⁻¹)	Apatite Carbonatée [31]	Hydroxyapatite Commerciale	
		Merck	Plasma Biotol (P88)
Elongation Hydroxyl	3571	3570	3570
Carbonate ν_3	1650 – 1300	1650 – 1300	1650 – 1300
Phosphate ν_3	1190 – 976	1190 – 976	1190 – 976
Phosphate ν_1	961	962	962
Carbonate ν_2	873	877	875
Phosphate ν_4	660 – 520	660 – 520	660 – 520
Phosphate ν_2	469	472	473

Tableau I.3. Position des bandes d'adsorption pour différentes Ca-HAp [20].

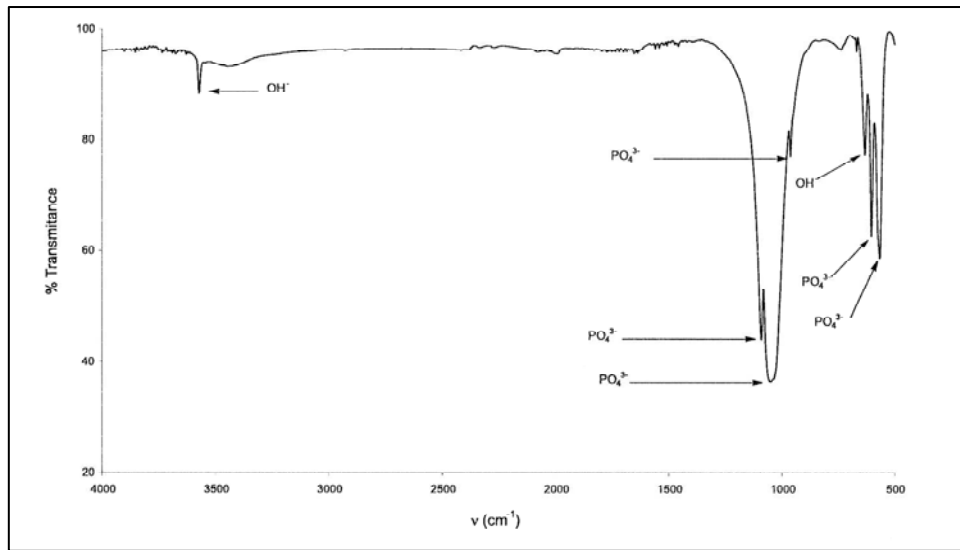


Figure I.1. Spectre d'absorption infrarouge caractéristique d'une Ca-HAp stœchiométrique.

b. Spectre de diffraction des rayons X

Un spectre de diffraction des rayons X caractéristique d'une Ca-HAp est présenté sur la figure I.3. En configuration 2Theta avec la radiation $\text{CuK}\alpha$, les principaux pics se situent à environ $31,8^\circ$; $32,2^\circ$ et $32,9^\circ$. D'autres pics à $25,9^\circ$; $28,9^\circ$ et $34,1^\circ$ se rapportent à la structure de la Ca-HAp [30].

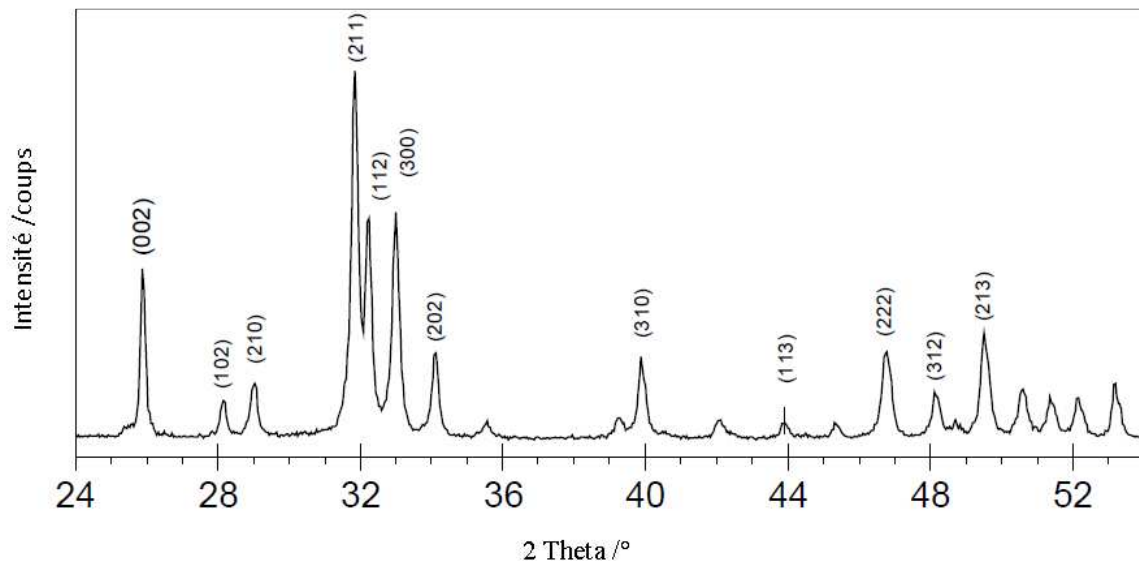
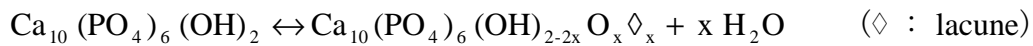


Figure I.2. Diagramme de diffraction X caractéristique d'une hydroxyapatite.

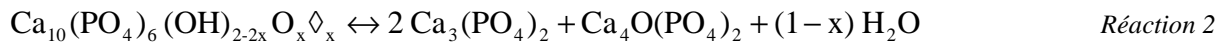
c. Stabilité thermique

L'apatite stœchiométrique contient environ 2 à 3% d'eau adsorbée qui peut être éliminée par chauffage à une température inférieure à 600°C [27]. La déstabilisation de la Ca-HAp débute par sa déshydroxylation en oxyhydroxyapatite à haute température selon la réaction 1.



Réaction 1

Au-delà d'une température de 1200°C, la Ca-HAp peut se décomposer selon la réaction 2 en phosphate tricalcique (TCP β) et en phosphate tétracalcique (TCPM). [22-24]



Ces réactions dépendent de la pression partielle de la vapeur d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}}$). A très forte valeur de pression partielle ($P_{\text{H}_2\text{O}} \geq 100 \text{ mm Hg}$), la Ca-HAp conserve sa structure même au-delà de 1400°C. [32]

Le système CaO-P₂O₅ en présence de vapeur d'eau étudié par Riboud [33] a montré que suivant la stœchiométrie et la température, la Ca-HAp se décompose soit en phosphate tricalcique et en phosphate tétracalcique soit en chaux.

I.4. Méthodes de synthèse de la Ca-HAp

Les techniques de préparation de la Ca-HAp sont variées et sont choisies en adéquation avec les applications prévues pour ce matériau soit dans le domaine médical ou encore dans le domaine environnemental.

Ces techniques de synthèse peuvent être classées en deux grandes catégories dont la première est la voie humide en utilisant des réactifs en solution. La deuxième catégorie de synthèse s'opère en voie sèche où les réactifs sont mélangés à l'état solide.

I.4.1. Réactions en voie humide

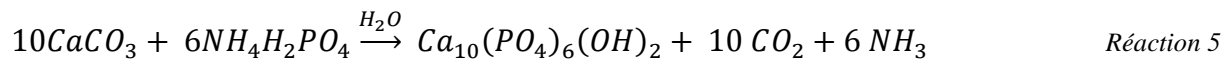
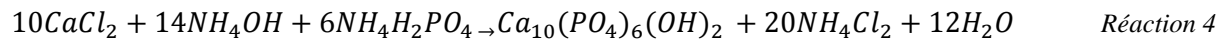
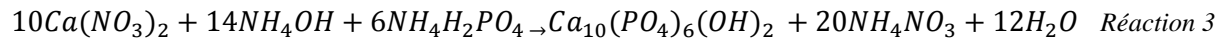
La réaction en voie humide peut être réalisée en se basant sur deux phénomènes : la précipitation ou la neutralisation.

La préparation des phosphates de calcium par précipitation en solution aqueuse est une méthode fréquemment utilisée. Cette méthode présente de nombreux avantages répertoriés

dans la littérature tels que la bonne reproductibilité, le rendement élevé, la simplicité d'exécution et l'absence de solvant autre que l'eau.

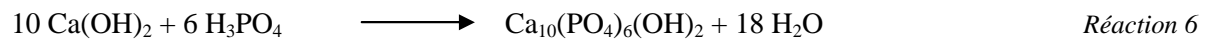
Cette méthode se base sur une double décomposition. Elle est réalisée en ajoutant de façon contrôlée une solution d'un sel de calcium dans une solution d'un sel soluble de l'anion PO_4 . Le pH est ajusté procédant par ajout d'ammoniaque. [11;14;34-41]

Le précipité est ensuite lavé pour éliminer les sels solubles indésirables tels que le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) ou le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) (réactions 3-5). Le précipité purifié est récupéré et séché.



Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me_1/Me_2 . Les cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport Me_1/Me_2 désiré afin d'éviter une ségrégation lors de la précipitation.

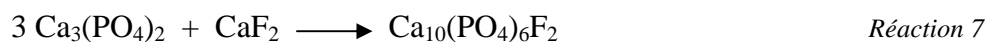
La deuxième méthode connue en voie humide est réalisée par neutralisation. Elle consiste à neutraliser une solution d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ appelée communément lait de chaux, en y ajoutant une solution d'acide phosphorique [42,43]. Cette synthèse offre l'avantage de ne générer que de l'eau comme sous-produit ce qui dispense du lavage du précipité obtenu en fin de réaction. (Réaction 6)



I.4.2. Réactions en phase solide

La synthèse par réaction solide-solide s'effectue à haute température ou encore par broyage. Elle met en action divers sels, des cations et des anions nécessaires pour obtenir un rapport Me/XO_4 égal à 10/6. Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale. La synthèse d'une fluorapatite phosphocalcique, par exemple, peut être

effectuée à partir de phosphate tricalcique et de fluorure de calcium selon la réaction suivante [44]. Cette réaction s'effectue à 900°C pendant plusieurs heures.



I.4.3. Réactions en sels fondus

Cette méthode permet de se rapprocher des conditions de synthèse de certaines apatites naturelles. Des phosphates métalliques à structure apatitique ont ainsi été préparés. On a pu ainsi obtenir des cristaux qui sont le plus souvent mélangés à l'excès de réactifs de départ [45,46].

I.4.4. Réactions sol-gel

Le procédé sol-gel est basé en général sur la polymérisation de précurseurs organométalliques de type alcoxydes $\text{M}(\text{OR})_n$. Après une hydrolyse contrôlée de cet alcoxyde en solution aqueuse la condensation des monomères conduit à des ponts *OXO* puis à des céramiques organiquement modifiées (Ormocer). La polymérisation progressive de ces précurseurs forme des oligomères puis des polymères en augmentant ainsi la viscosité. Ces solutions polymériques conduisent à des gels qui permettent une mise en forme des matériaux (films denses et transparents, poudres ultra-fines, céramiques, ...) avec des applications technologiques nombreuses selon Livage [47-49].

II. Carbonates de calcium

Les carbonates sont des minéraux largement présents particulièrement dans l'écorce terrestre. Le carbonate de calcium en particulier est le constituant principal des coquilles de nombreux organismes. On le retrouve surtout dans la lithosphère sous forme de roches dites calcaires qui sont les plus abondantes parmi les roches sédimentaires. Ce stock considérable de carbone est alimenté par le métabolisme des êtres vivants sous forme de gaz carbonique. Celui-ci donne notamment, en se combinant avec les métaux divalents des composés insolubles dans les conditions normales de la lithosphère : les carbonates. Des dissociations ultérieures peuvent cependant intervenir à la faveur desquelles le carbone mis en réserve est restitué à la biosphère et à l'atmosphère. Ainsi, les carbonates se trouvent à la croisée des cycles biochimique et géochimique du carbone, localisés essentiellement dans la zone superficielle de la lithosphère. La présence des carbonates dans les roches d'origine interne est en effet exceptionnelle et pose l'un des problèmes les plus intéressants de la pétrologie, celui de l'origine « primaire » du carbone en profondeur. [51]

L'ion CO_3^{2-} joue un rôle essentiel dans la structure des carbonates. Tout atome de carbone s'y trouve au centre d'un triangle équilatéral dont chacun des sommets est occupé par un atome d'oxygène. Aucun ion oxygène n'est commun à deux groupements triangulaires carbone-oxygènes. Ceux-ci doivent être considérés comme des unités distinctes dans la structure des minéraux carbonatés et ils sont largement responsables des propriétés particulières de ce groupe. La liaison entre le carbone central et les oxygènes qui lui sont liés n'est pas aussi forte que celle qui existe dans le CO_2 . En présence de l'ion hydrogène le radical carbonate devient instable et se brise pour fournir du gaz carbonique et de l'eau. Cette instabilité est à l'origine des tests avec les acides utilisés pour la reconnaissance des carbonates.

Lorsque l'ion carbonate est combiné avec des cations divalents (Ca, Fe...), des composés sont formés avec des structures de géométrie simple qui sont généralement de type rhomboédrique ou orthorhombique. Le carbonate de calcium se partage entre ces deux types et cristallise à la fois avec la structure rhomboédrique de la calcite et la structure orthorhombique de l'aragonite.

A côté des minéraux qui appartiennent à ces grands groupes et qui font l'objet de cette revue, il existe des composés carbonatés à structure monoclinique dont les plus importants sont signalés dans le tableau I.4.

Symétrie	Minéral	Formule chimique	Signe optique	Biréfringence	Dureté (Mohr)	Densité
Rhomboédrique : groupe de la calcite	Calcite	CaCO_3	Uniaxe négatif	0.17	2.5 à 3	2.7
	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Uniaxe négatif	0.18	3.5 à 4	2.85
	Magnésite	MgCO_3	Uniaxe négatif	0.21	3.5 à 4.5	3.1
	Sidérite	FeCO_3	Uniaxe négatif	0.22	3.5 à 4.5	3.8
	Rhodochrosite	MnCO_3	Uniaxe négatif	0.22	3.5 à 4	3.6
	Smithsonite	ZnCO_3	Uniaxe négatif	0.23	4.5 à 5	4.4
Orthorhombique : groupe de l'aragonite	Aragonite	CaCO_3	Biaxe négatif	0.15	3.5 à 4	2.95
	Withérite	BaCO_3	Biaxe négatif	0.15	3.5	4.3
	Strontianite	SrCO_3	Biaxe négatif	0.15	3.5 à 4	3.7
	Cérusite	PbCO_3	Biaxe négatif	0.27	3 à 3.5	6.55
Monoclinique : groupe de la malachite	Malachite	$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$	Biaxe négatif	0.24	3.5 à 4	4
	Azurite	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Biaxe négatif	0.11	3.5 à 4	3.8
	Aurichalcite	$(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	Biaxe négatif	0.09	3.6	3.6
	Gay-lussite	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Biaxe négatif	0.08	2 à 3	1.9
	Trona	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Biaxe négatif	0.13	2.5 à 3	2.1

Tableau I.4. Principales caractéristiques des composés carbonatés naturels [51].

II.1. Calcite

La structure de la calcite, dont les autres minéraux du groupe sont isostructuraux, a été décrite pour la première fois par Bragg en 1937. Elle peut se déduire de celle du chlorure de sodium (halite) en imaginant des ions calcium à la place des ions sodium, des ions carbonate à la place des ions chlore et en imaginant aussi que la structure cubique est comprimée suivant l'un des axes ternaires A_3 de telle façon que les faces forment entre elles des angles de $74^\circ 55'$ (au lieu de 90° dans le cube). A_3 devient alors l'axe unique perpendiculaire à des plans peuplés alternativement d'ions Ca^{2+} et d'ions CO_3^{2-} . Ceux-ci étant eux-mêmes des plans remplaçant des ions Cl^- sphériques la symétrie devient ainsi rhomboédrique. Chaque ion calcium est coordonné à 6 ions oxygène et chaque ion oxygène est coordonné à 2 ions calcium.

A la structure de ce minéral peuvent correspondre des formes cristallines très variées (près de 300 formes différentes ont été identifiées) et souvent très complexes. Les plus fréquentes sont celles du rhomboèdre, du prisme et du scalénoèdre ou toutes les combinaisons possibles entre ces formes.

II.1.1. Propriétés physico-chimiques

La plupart des calcites naturelles approchent de la composition massique du carbonate de calcium pur. La substitution de cations métalliques est cependant possible dans les limites permises par leurs rayons ioniques respectifs (manganèse, fer ferreux, strontium, baryum, magnésium) donnant naissance à des produits intermédiaires entre les composés purs. La solubilité de la calcite dans l'eau est faible. En milieu marin, la possibilité de précipitation chimique de la calcite va se traduire par l'équilibre entre l'hydrogénocarbonate de calcium soluble et le carbonate de calcium insoluble et le CO_2 . [51]

La réaction d'échange des isotopes de l'oxygène ^{18}O et ^{16}O entre la calcite et l'eau à partir de laquelle ce minéral précipite est sensible à la température. Elle pourra être dans certaines conditions utilisée comme « thermomètre géologique ».

La calcite possède une biréfringence très élevée, attribuée à la configuration particulière des groupes CO_3^{2-} dans la structure cristalline. Le phénomène de la double réfraction est bien visible sur les cristaux optiquement parfaits. La variété appelée *spath d'Islande* est à ce point de vue la plus célèbre.

La calcite est généralement incolore ou blanche. Des variétés naturelles de différentes couleurs sont cependant connues : jaune, bleu pâle, violet, vert, rouge ou brun. Ces variations sont attribuées à la présence d'impuretés à l'intérieur du cristal : oxydes, silicates, ions divers et/ou matière organique.

La calcite se trouve souvent en cristaux relativement grands et d'un degré de pureté élevé. Aussi les physiciens ont fréquemment utilisé ce minéral pour étudier les propriétés thermiques, magnétiques et électriques d'un matériau anisotrope (thermoluminescence, par exemple).

La calcite présente de nombreuses macles la plus fréquente se trouvant sur la face *0112*, elle donne naissance à des stries parallèles aux côtés et à la grande diagonale du rhomboèdre de clivage. Ceci la distingue de la dolomite, de même que son effervescence dans l'acide dilué à froid. L'alizarine rouge S la colore en rose ou rouge alors que la dolomite reste incolore. La diffraction des rayons X ou encore l'analyse thermique permettent enfin d'identifier la calcite avec certitude.

II.1.2. Occurrence et utilisations

Les sédiments marins carbonatés actuels sont constitués soit de calcite soit d'aragonite. Cette dernière est cependant instable dans les conditions de température et de pression ordinaires et avec le temps elle recristallise généralement en calcite. C'est pourquoi celle-ci est le principal constituant des calcaires.

Ainsi, la craie est un dépôt composé presque entièrement de calcite qui provient essentiellement de débris organiques (coccolithes). La calcite peut aussi constituer le ciment de certaines roches, par exemple les grès. Les eaux de sources, chaudes ou froides, peuvent déposer à leur sortie de la calcite formant des travertins ou tufs. Dans les régions calcaires, les eaux souterraines transportent en solution de grandes quantités de bicarbonate de calcium et peuvent dans les grottes et cavernes déposer la calcite par précipitation chimique. Ce phénomène donne naissance à des encroûtements, des stalactites et des stalagmites. Exceptionnellement, les cristaux de calcite renferment de grandes quantités de sable siliceux (jusqu'à 60%). De telles curiosités minéralogiques sont connues à Fontainebleau en France et dans le sud du Dakota aux États-Unis. Enfin, certaines perles sont constituées de calcite.

Les marbres calcaires métamorphiques sont encore essentiellement composés de calcite. Celle-ci est aussi présente dans les roches ignées alcalines, telles que les syénites néphéliniques et les carbonatites. Les amygdales de certaines roches basiques (basaltes), ainsi renferment souvent des cristaux de calcite très bien formés.

La calcite est un des minéraux les plus communs des filons d'origine hydrothermale où elle apparaît comme gangue, associée à toutes sortes de minerais métalliques. De magnifiques cristaux de calcite ont été trouvés à Andreasberg dans les montagnes du Harz, en Saxe, dans le Cumberland en Angleterre, en Islande, au Mexique et à Joplin (Missouri) aux États-Unis.

Aux utilisations nombreuses et variées des roches calcaires comme matériaux de construction et engrais, il faut ajouter celle des cristaux de calcite particulièrement bien formés, comme le spath d'Islande, en optique comme prismes polarisants.

II.2. Aragonite

La structure de la famille aragonite est orthorhombique. Dans l'aragonite, chaque ion calcium est coordonné à 9 ions oxygène et chaque ion oxygène à 3 ions calcium. La coordinance 9 est caractéristique du groupe. Les ions calcium ont un arrangement approximativement hexagonal compact qui donne naissance à une symétrie pseudo-hexagonale très marquée. Cela se reflète dans la macle pseudo-hexagonale qui est caractéristique de tous les membres du groupe. Les formes minéralogiques les plus fréquentes sont les pyramidales aciculaires, les tabulaires et les prismatiques hexagonales.

Cette dernière forme résulte de l'inter-croissance de trois individus maclés suivant la face du prisme dont les plans de base sont mis en commun.

Le nom de ce minéral vient de l'Aragon, où la macle pseudo-hexagonale de l'aragonite fut observée pour la première fois.

L'aragonite précipite facilement à partir de solutions aqueuses de bicarbonate de calcium. En milieu marin, elle est généralement le carbonate de calcium chimiquement précipité. Bien que ce minéral soit métastable à température et à pression ambiantes, sa transformation en calcite est alors très lente. Les ions Mg^{2+} et SO_4^{2-} de l'océan jouent le rôle de stabilisateur vis-à-vis de l'aragonite. La courbe d'analyse thermique différentielle montre que la transformation de l'aragonite en calcite se traduit par un léger pic endothermique vers 450 °C tandis que la décomposition du carbonate de calcium s'effectue entre 750 et 950 °C. [51].

Souvent incolore, mais pouvant prendre des teintes variées sous l'effet de diverses impuretés l'aragonite se distingue de la calcite par son poids spécifique supérieur et l'absence de clivage rhomboédrique.

La réaction de Meigen est utilisée comme test chimique : quelques grains ou une poudre du minéral sont mis dans une solution de $Co(NO_3)_2$ portée à ébullition pendant quelques minutes. Rapidement, il apparaît une coloration lilas ou violette sur l'aragonite, alors que la calcite reste incolore ou parfois devient légèrement bleue après une ébullition prolongée.

L'aragonite, moins stable que la calcite, est beaucoup moins fréquente que cette dernière. Elle constitue cependant la coquille de nombreux Lamellibranches et les tests de Céphalopodes.

Elle est le constituant normal des perles et du corail. Elle donne naissance à des boues calcaires lorsqu'elle est précipitée à partir de l'eau de mer. Certaines conditions hydrodynamiques peuvent même favoriser la formation d'oolithes qui se présentent sous forme de petites structures minérales sphériques régulières.

En pays calcaire, les stalactites des grottes et cavernes sont parfois constituées d'aragonite. D'autre part elles sont souvent associées au gypse dans certaines marnes et argiles. Elle peut apparaître également dans la zone d'oxydation des minerais sulfurés où elle accompagne la calcite, la limonite ou la malachite. Dans les roches volcaniques, andésites et basaltes, l'aragonite peut être un minéral secondaire qui apparaît dans de petites cavités. De beaux cristaux présentant la macle pseudo-hexagonale ont été trouvés à Molina (Aragon) en Espagne, à Bastennes dans le sud de la France et à Girgenti en Sicile.

III. La rhéologie

III.1. Généralités

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation de la matière. Le terme « rhéologie » a été inventé en 1929 par Eugene Cook Bingham [52]. Ce terme provient de deux racines grecques : **ῥέο** (rhéo) qui signifie « s'écouler » et **λόγος** (logos) qui signifie « raison », et par extension « explication ».

La rhéologie s'est développée dès la première moitié du XX^{ème} siècle avec le développement de l'industrie des polymères et les premières conférences de rhéologie concernaient les caoutchoucs, les plastiques, les peintures, les lubrifiants et l'asphalte.

La rhéologie est donc née de l'existence de matériaux de natures très différentes, à la déformation et à l'écoulement très éloignés de ceux d'un solide hookéen élastique ou d'un liquide newtonien visqueux.

Toutefois, les comportements de matériaux aussi divers sont parfois très similaires. Il est par exemple frappant de noter que *The British Rheologists' Club* (Club des Rhéologues Britanniques), créé en 1940 et devenu la *British Society of Rheology* (La Société Britannique de Rhéologie) a été fondée à l'initiative de scientifiques qui étudiaient les uns, les encres d'imprimerie les autres, les sécrétions cervicales de vaches, tant les problèmes d'écoulement rencontrés dans l'étude de ces fluides étaient les mêmes [53].

Les expériences de Weber en 1835 avaient montré que la déformation des fils de soie était différente de celle d'un solide hookeen élastique.

Par définition, le sujet d'étude de la rhéologie porte sur la matière en général, des solides élastiques hookeens aux liquides newtoniens visqueux. En pratique, la rhéologie s'intéresse plus particulièrement aux matériaux dits « complexes » dont le comportement se situe entre ces deux extrêmes. Le dentifrice par exemple, s'écoule en appuyant sur le tube qui le contient mais reste figé une fois déposé sur les poils de la brosse à dents. Ce matériau est un fluide à seuil qui est liquide lorsque la contrainte appliquée dépasse un certain seuil mais solide si la contrainte ne dépasse pas ce seuil. En réalité, les fluides à seuil s'écoulent brusquement dès la contrainte seuil franchie.

Ainsi, la viscosité passe d'une valeur infinie à une valeur finie et basse : il y a bifurcation de viscosité [54-56]. Cet état correspond à un état bloqué pour de tels systèmes et un état de transition de blocage pour le passage solide-liquide [57,58]. Il existe d'autres exemples de ce type de fluide comme la sauce tomate qui voit sa viscosité diminuer avec le

temps (thixotropie) et avec le taux de cisaillement (rhéofluidification), au contraire de l'eau dont la viscosité reste constante. De nombreux matériaux ont un comportement rhéologique complexe : les cristaux liquides, le dentifrice, la mayonnaise, les yaourts, les mousses, les crèmes cosmétiques et pharmaceutiques, le sang, les ciments, les laves, la neige, les boues.

La rhéologie est donc un sujet vaste et pluridisciplinaire puisqu'elle a ainsi recours à la physique, à la chimie, aux mathématiques ou encore à la biologie. Enfin, les applications de la rhéologie sont nombreuses, de la fabrication des produits industriels aux avalanches géophysiques en passant par le comportement des fluides biologiques ou le génie civil.

III.2. Mouvement de cisaillement

Les expériences de Robert Hooke en 1678 ont mené à la loi qui porte son nom (Equation 1) et qui constitue une équation constitutive pour un solide élastique pour de petites déformations.

Cette loi exprime que la force de traction est proportionnelle à la déformation, soit :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Equation 1}$$

où : σ est la contrainte de traction appliquée, mesurée en Pascal (force par unité de surface)
 ε est la déformation relative, définie comme étant l'allongement du solide divisé par sa longueur initiale (sans dimension),

E est le module de Young ou module élastique longitudinal, mesuré en Pascal (Pa) et qui est intrinsèque au solide.

En 1687, quelques années après les expériences de Hooke, Issac Newton exprime intuitivement dans sa Philosophie Naturalis Principia Mathematica l'idée de viscosité pour un liquide visqueux : la contrainte appliquée est proportionnelle au gradient de vitesse et le coefficient de proportionnalité est la viscosité. L'équation correspondante s'écrit :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Equation 2}$$

où : σ est la contrainte de cisaillement (mesurée en Pa dans le Système International (SI) de mesure),

$\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse dans l'épaisseur du fluide (mesuré en s^{-1}),

η est la viscosité dynamique (mesurée en Pa.s).

L'équation de proportionnalité $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ est vérifiée pour de nombreux liquides que l'on qualifie alors de « newtonien ». Historiquement, un liquide newtonien est un liquide non élastique dont la viscosité ne varie pas suivant le gradient de vitesse.

La viscosité cinématique ν est définie comme le rapport entre la viscosité dynamique η et la masse volumique ρ du liquide. Elle est mesurée en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ (dans le système CGS, l'unité de mesure est le Stokes). Cette viscosité (ν) joue le rôle d'un coefficient de diffusion de la quantité de mouvement à travers les différentes couches de fluides qui glissent imparfaitement les unes par rapport aux autres lors de l'écoulement.

Soit un liquide entre deux plans parallèles (Figure I.4). Le plan inférieur est fixe et on exerce sur le plan supérieur une contrainte σ ; le plan supérieur se met alors à une vitesse V . On parle pour une telle configuration, de géométrie plan-plan ou de Couette plan.

En régime laminaire, le liquide peut être modélisé par une succession de couches infiniment minces parallèles aux plaques et parallèles les unes aux autres. La déformation du fluide se fait par glissement successif des couches les unes sur les autres, par frottement sans transport de matière d'une couche à l'autre mais avec transport de la quantité de mouvement. Les conditions aux limites sont la vitesse nulle sur le plan inférieur immobile et la vitesse V sur le plan supérieur.

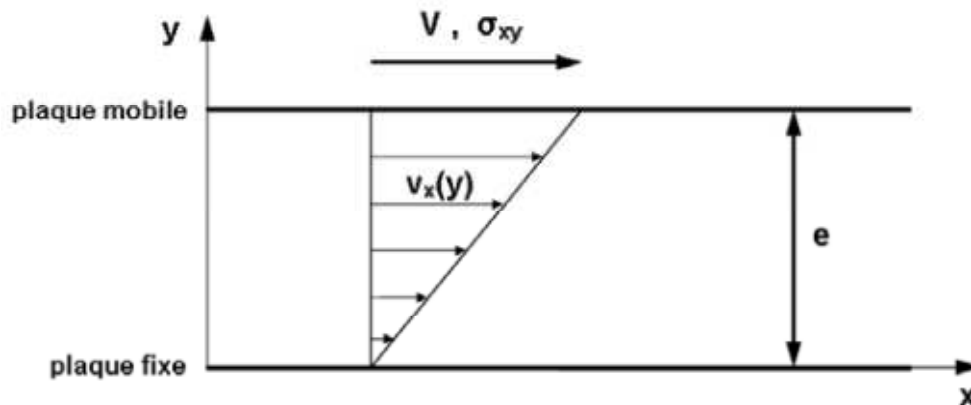


Figure I.3. Profil de vitesse pour un écoulement de cisaillement d'un liquide newtonien.

Le plan supérieur est en mouvement à une vitesse V constante. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est constant suivant y pour un liquide newtonien et vaut :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{V}{e} \quad \text{Equation 3}$$

La contrainte tangentielle σ_{xy} (ici indépendante de x et de y) s'applique suivant x sur une surface de couche de fluide dont la normale est suivant y .

La déformation γ est le rapport entre la longueur parcourue $l(t)$ par un élément de liquide du plan supérieur et l'épaisseur e entre les deux plaques (épaisseur appelée entrefer) :

$$\gamma = \frac{l(t)}{e} \quad \text{Equation 4}$$

La déformation dépend du temps t puisque le liquide se déforme continuellement au cours du temps. Plus $l(t)$ est grand pour e fixe, plus γ est grand. De même, plus e est petit pour un même $l(t)$, plus γ est grand. Le liquide n'arrête cependant pas de se déformer avec le temps.

A la place de la déformation, on s'intéresse donc à une grandeur physique plus pertinente ; la déformation par unité de temps que l'on appelle également taux de déformation ou encore taux de cisaillement exprimé en unité SI en s^{-1} . (Equation 5).

$$\frac{dy}{dt} = \dot{\gamma} \quad \text{Equation 5}$$

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ n'est autre que la variation de la vitesse du plan supérieur en fonction de l'épaisseur e . Il s'agit également du gradient de vitesse (Equation 6).

$$\dot{\gamma} = V/e \quad \text{Equation 6}$$

Le concept est identique pour une couche infiniment mince qui compose le liquide et on définit donc un taux de cisaillement local (Equation 7).

$$\dot{\gamma}(y) = \frac{\partial vx(y)}{\partial y} \quad \text{Equation 7}$$

La contrainte σ_{xy} est la contrainte appliquée par une couche de fluide sur la couche de liquide inférieure. En géométrie plan-plan, σ_{xy} est constante dans l'épaisseur e par équilibre mécanique entre les différentes couches de fluide et par conséquent, à l'état stationnaire le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ est également constant dans l'épaisseur e . D'où la relation pour un liquide quelconque en géométrie plan-plan qui définit la viscosité de cisaillement $\eta(\dot{\gamma})$ pour le liquide (constante pour l'épaisseur e en géométrie plan-plan à l'état stationnaire) (Equation 8 et 9).

$$\sigma_{xy} = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad \text{Equation 8}$$

ou encore plus explicitement :

$$\sigma_{xy} = \eta (\gamma) \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad \text{Equation 9}$$

Pour un liquide newtonien, la viscosité η ne dépend pas du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, la contrainte σ_{xy} est proportionnelle au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

III.3. Différents comportements de fluides

L'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de cisaillement appelé aussi rhéogramme, permet de définir le comportement rhéologique d'un fluide. L'équation 10 définit le comportement global des fluides en faisant intervenir la viscosité, avec des constantes τ_0 et n qui représentent la contrainte seuil et l'indice de comportement.

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n \quad \text{Equation 10}$$

Plusieurs types de comportements de fluides peuvent être observés (Figure I.5) dont les propriétés sont résumées dans le tableau I.5. Le fluide parfait dit newtonien, ne représente qu'une faible fraction des fluides connus. Pour ce type de fluide, la contrainte de cisaillement évolue linéairement avec le gradient de cisaillement et la viscosité reste constante. L'eau est un exemple de fluide newtonien.

En général, l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de cisaillement n'est pas linéaire. Si le rhéogramme présente une concavité, nous avons alors un fluide dont la viscosité diminue avec le gradient de cisaillement, il s'agit d'un fluide rhéofluidifiant. C'est le comportement le plus fréquent, il concerne des fluides tels que les colles, les ciments et les polymères.

Dans certains cas, le rhéogramme peut montrer une convexité vers le haut ; alors la viscosité du fluide augmente avec la contrainte de cisaillement, c'est un fluide rhéoépaississant. C'est un comportement peu fréquent et spécifique à des dispersions très concentrées, des solutions d'amidon ou autres.

Certains fluides ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine valeur de contrainte, dite contrainte seuil τ_0 . Il s'agit des fluides de Bingham qui sont des fluides newtoniens à seuil, dont l'exemple le plus connu est la peinture à l'huile et les fluides plastiques qui sont des fluides rhéofluidifiants à seuil.

Fluide	τ_0	n
Newtonien	0	1
Rhéofluidifiant	0	<1
Rhéopaisissant	0	>1
Bingham	$\neq 0$	1
Plastique	$\neq 0$	<1

Tableau I.5. Classification des différents fluides.

Il ressort de ces différents comportements que la viscosité varie en fonction du gradient ou de la contrainte de cisaillement. (Figure I.6)

Cependant, pour certains fluides la viscosité varie en fonction du temps. Ce type de comportement est qualifié de thixotropique. La rhéologie de ce type de fluide dépend de son histoire. Une boucle d'hystérésis est alors observée sur le rhéogramme. Le fluide peut reprendre sa structure initiale après un temps suffisamment long. Initialement, ce terme qualifiait la propriété d'un fluide à se transformer réversiblement ou graduellement de l'état d'un gel à l'état d'un fluide. Puis cette définition s'est étendue aux fluides dont la viscosité apparente a tendance à décroître dans le temps quand une contrainte constante lui est appliquée.

Généralement, la thixotropie est une propriété spécifique de certains fluides rhéofluidifiants. Certaines solutions huileuses, les gels et certains dérivés de la cellulose sont des fluides thixotropes.

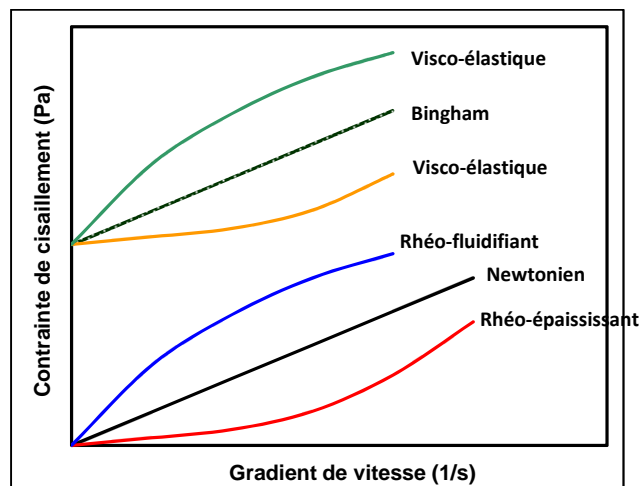


Figure I.4. Représentation graphique d'un rhéogramme avec différents types de fluides.

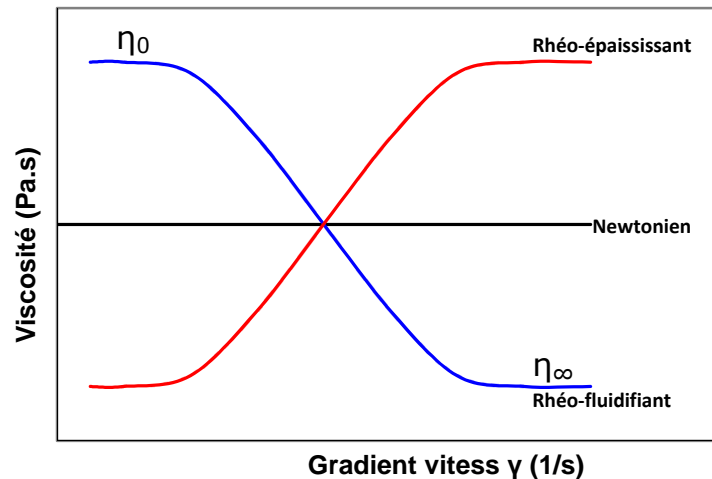


Figure I.5. Courbes d'écoulement caractéristiques des principaux types de fluides.

III.4. Mesure des propriétés rhéologiques

Les appareils de mesure des propriétés rhéologiques peuvent appliquer la contrainte sur un fluide par un mouvement gravitaire du fluide dans un capillaire, d'une bille dans un fluide ou d'un mobile tournant sur le fluide mis sur un mobile fixe. Ce dernier type d'appareil appelé rhéomètre, permet l'étude de fluides à comportement non newtonien qui sont les plus courants. Les géométries des mobiles tournant et fixe, varient en fonction du fluide à analyser. Il peut s'agir de cylindres coaxiaux, de cône-plan ou de plan-plan pour les fluides pâteux et les suspensions.

Les mesures rhéologiques peuvent être faites en deux modes principaux : mode transitoire et mode dynamique. Dans le premier mode, on reconnaît deux méthodes de mesure. La première méthode consiste en l'application d'une contrainte échelonnée et à mesurer la déformation correspondante au cours du temps ; cette méthode est appelée écoulement. La deuxième méthode en mode transitoire est dite méthode de fluage et de relaxation. Elle consiste à imposer une contrainte constante et suivre l'évolution de la déformation.

En mode dynamique, on réalise principalement des mesures en oscillation. Celles-ci consistent à appliquer une contrainte qui varie sinusoïdalement dans une plage donnée.

La rotation a une certaine fréquence qui impose une contrainte constante. Suite à cette contrainte, le fluide subit une déformation. Lorsque la rotation s'arrête, il est possible de mesurer la reformation de la structure. La fréquence de la rotation (rad/s) est exprimée dans l'équation 11 :

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Equation 11}$$

La contrainte sinusoïdale ainsi que la déformation induite sont exprimées dans les équations 12 et 13.

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Equation 12}$$

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \text{Equation 13}$$

Différentes réponses sont possibles à cette contrainte, on les classe en trois types selon l'angle de déphasage δ entre la contrainte et la déformation. (Figure I.7)

- Si δ est nul : fluide élastique ;
- Si δ est égal à 90° : fluide visqueux ;
- Si δ est compris entre 0 et 90° : fluide viscoélastique.

On définit deux modules en mode oscillation : le module de conservation ou élastique (G') qui est caractéristique des fluides élastiques (Equation 14), et le module de perte ou visqueux (G'') qui est caractéristique des fluides visqueux (Equation 15). La comparaison de ces deux modèles permet de déterminer la viscoélasticité d'un matériau . (Figure I.8)

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0} \quad \text{Equation 14}$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\gamma_0} \quad \text{Equation 15}$$

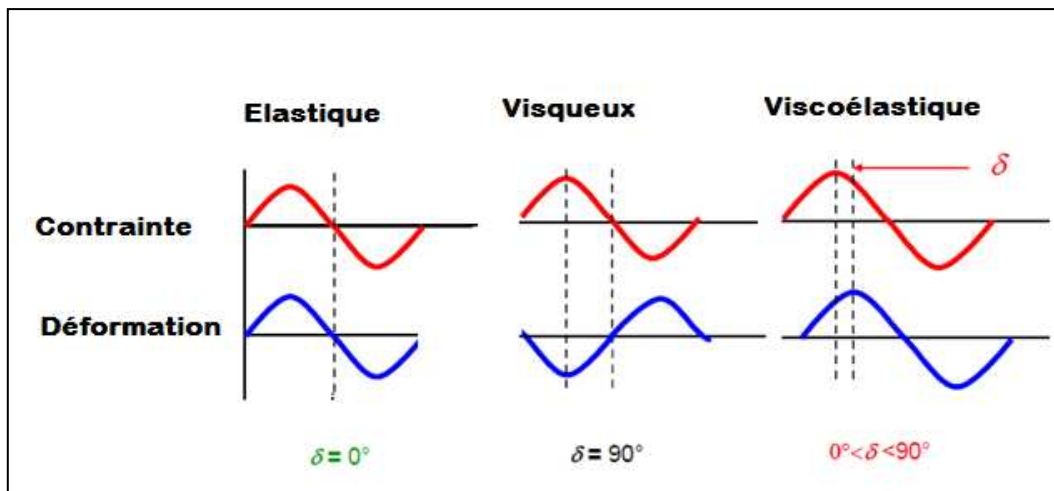


Figure I.7. Différents réponses viscoélastiques [59].

IV. Les gels

Un gel est un système biphasique solide-liquide thermodynamiquement stable constitué d'un double réseau interpénétré continu tridimensionnel, l'un solide et l'autre liquide. Flory [60] a proposé une classification des gels qui s'applique aussi bien aux gels organiques qu'aux gels inorganiques :

- gels lamellaires comme la mésophase et gels d'argile ;
- gels à liaison covalente de type polymérique ;
- gels constitués par l'agrégation physique de chaînes polymériques ;
- gels particuliers constitués de particules de tailles submicroniques liées entre elles pour former un réseau poreux.

Les gels dits chimiques ont une cohésion qui est assurée par des liaisons fortes alors que les gels dits physiques ont une cohésion assurée par des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogène, des enchevêtrements de chaînes polymériques avec éventuellement des zones de cristallisation, des liaisons de type électrostatique et des rapprochements de zones hydrophobes.

La gélification est un processus qui fait apparaître au sein d'une solution une phase solide qui s'organise pour constituer un réseau continu tridimensionnel qui emprisonnera le solvant.

IV.1. Les familles de gels

Les gels sont issus de réactions dites de chimie douce qui s'opèrent en phase liquide en présence d'un précurseur ionique ou covalent. Ce dernier réagit en présence d'un réactif, de catalyseurs ou sous l'effet de la température pour constituer une espèce solide colloïdale ou macromoléculaire qui s'organise en réseau. L'objectif de ce paragraphe est de décrire les différents modes de synthèse de ces espèces.

IV.1.1. Gels minéraux

La gélification des composés d'oxydes métalliques est gouvernée dans la majorité des cas, par deux réactions principales qui sont l'hydrolyse et la polycondensation. En fonction de la nature du solvant, du catalyseur et des précurseurs, leurs mécanismes réactionnels peuvent être plus ou moins complexes. [61]

IV.1.2. Aérogels issus de précurseurs ioniques

Ces précurseurs sont constitués d'un cation métallique et d'un contre-ion de type carbonate, nitrate, halogénure ou autres. Ils sont donc solubles dans l'eau et réagissent suivant des mécanismes chimiques qui font intervenir leurs différentes formes acidobasiques (H^+ , H_2O , OH^-). Lorsque le solvant utilisé pour la synthèse est l'eau, le gel est appelé **aquagel**.

IV.2. Caractérisation des gels

Une caractérisation de la structure d'un gel nécessite généralement l'analyse de plusieurs paramètres :

- la déformation, pour mesurer son élasticité ;
- la solidité, pour mesurer son seuil de fracturation ;
- son uniformité de structure ;
- son adhésivité.

Trois groupes de méthodes sont généralement utilisés pour étudier la rhéologie des gels :

- le comportement viscoélastique ;
- la contrainte de rupture des gels ;
- la théorie de l'élasticité caoutchoutique appliquée aux gels.

IV.2.1. Comportement viscoélastique des gels

Les gels comme tous les systèmes polymérisés, présentent un comportement viscoélastique. Ce type de comportement peut être caractérisé à partir d'expériences de fluage ou de relaxation, ou par des essais dynamiques où une contrainte (ou une déformation) sinusoïdale est appliquée. Pour des gels, le rapport entre la contrainte et la déformation à n'importe quel temps est indépendant de l'amplitude de la contrainte ou de la déformation appliquée ; le comportement viscoélastique est ainsi linéaire.

IV.2.2. Contrainte de rupture des gels

Il peut être intéressant de déterminer la force nécessaire pour rompre un gel. Il a été possible pour certains auteurs de montrer que la force de rupture mesurée par compression dépendait du nombre de liaisons dans le réseau.

Il est également possible de trouver des familles de gels qui se présentent sous forme de dispersions colloïdales aux propriétés particulières. Ces propriétés sont voisines des liquides très visqueux, voire des solides. Elles sont souvent caractérisées par :

- leur déformation élastique : le module Young (1773-1829)
- leur écoulement plastique : le point de fluage
- leur liquéfaction par agitation suivi d'une re-gélification après repos. C'est la propriété de thixotropie.

Une propriété opposée à la précédente est l'accélération de la gélification par agitation (rhéopexie). Les fluides rhéopexiques sont plutôt rares.

Les gels « secs » ont la propriété de gonfler lorsqu'ils absorbent les molécules de solvants. Ils subissent un phénomène de maturation par expulsion de molécules de solvants. C'est le phénomène de la synérèse.

Parmi les propriétés mécaniques fréquemment mesurées figure l'étirement sous contrainte avec la détermination du module de Young. Lorsqu'une contrainte est appliquée à un matériau de longueur ℓ , la résultante est proportionnelle à cette contrainte. Une fois la contrainte disparue, le matériau reprend sa longueur initiale, laquelle est le module de Young. En effet, ce coefficient caractérise la raideur de la matière. A contrainte égale, un matériau ayant un module d'élasticité élevé subira une déformation plus faible qu'un matériau ayant un module d'élasticité petit.

CHAPITRE II

Matériels et Méthodes

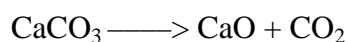
I. Matériaux de synthèse

Le procédé SOLVAY[®] est un procédé mis au point en 1863 par Ernest Solvay qui a remplacé le procédé Leblanc utilisé depuis 1797. Ce procédé utilise comme matières premières le chlorure de sodium, le calcaire et l'ammoniac. La réaction principale de ce procédé est la suivante :

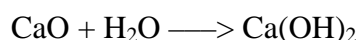


Cette réaction est réalisée dans les soudières en une succession de 8 étapes comme il est illustré sur la figure II.1.

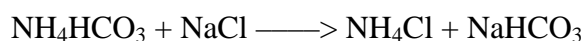
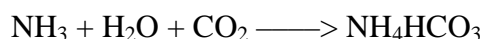
- Préparation d'une saumure saturée par NaCl.
- Absorption dans cette saumure de NH₃ recyclé.
- Calcination du calcaire dans un four à chaux :



- Préparation d'un lait de chaux :



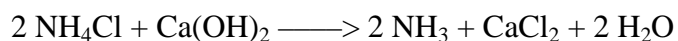
- Carbonatation de la saumure ammoniacale avec CO₂ provenant de la calcination du calcaire et de la décomposition de l'hydrogénocarbonate : précipitation du NaHCO₃.



- Filtration de l'hydrogénocarbonate.
- Calcination de l'hydrogénocarbonate vers 150 - 200°C :



- NH₃ est régénéré à l'aide du lait de chaux :



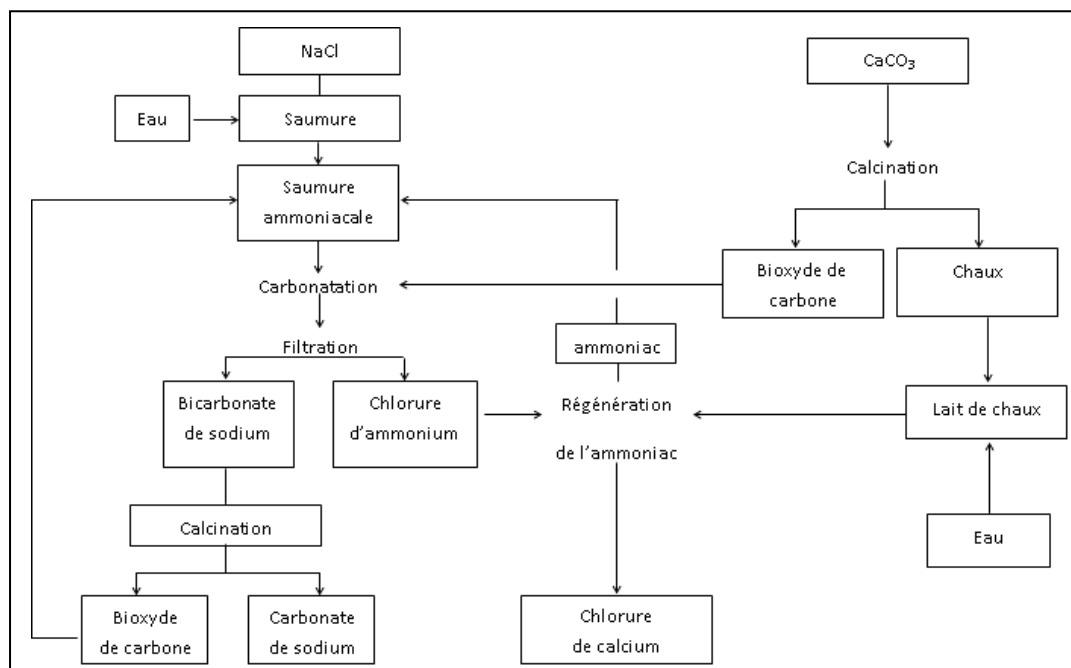


Figure II.1. Schéma simplifié de réalisation du procédé Solvay.

Ce procédé génère des déchets solides contenant des carbonates de calcium en quantités importantes. Ces déchets sont stockés dans des digues à proximité du site industriel. Ils constituent un sérieux problème étant donné leur volume et leur composition. Les digues formées par le cumul de ces résidus, sont aussi sujettes à la lixiviation par les eaux pluviales causant ainsi la migration des potentiels polluants vers les eaux de surface à proximité du site ou encore des eaux souterraines à moyen ou long terme.

Le contexte actuel, marqué par l'épuisement des ressources naturelles privilégie toute alternative de valorisation des déchets soit pour être réinjectés dans la chaîne de production industrielle soit pour la production de nouveaux matériaux qui peuvent trouver leurs applications dans des domaines variés.

Dans cette optique, les déchets de l'usine de Dombasle-sur-Meurthe acquièrent un intérêt particulier tenant compte de leur richesse en carbonate de calcium ce qui constitue une réserve de calcium pouvant être exploitée pour la synthèse de Ca-HAp. De plus, cette réaction est source d'un dégagement de CO_2 , la réinjection de ce gaz étant envisageable par la suite dans la chaîne de production de carbonate de sodium selon le procédé SOLVAY®.

Dans cette étude, il s'agit de s'intéresser aux potentialités de deux types de résidus pour constituer des matières premières dans la fabrication de Ca-HAp. Le premier résidu stocké dans les digues reconnues sous le nom de « digues Crayère » se présente sous forme de

poudre assez fine de couleur ocre. Le deuxième résidu de couleur blanchâtre et plus pâteux est stocké dans les « produits decalco ». (Figure II.2)

Dans l'ensemble de ce manuscrit, nous allons désigner ces deux résidus « carbonates crayere » et « carbonates decalco » en tenant compte de leur provenance.



Figure II.2. Les déchets industriels : (a) Boue de la Crayère et (b) Boue Decalco.

Ces déchets ont été caractérisés en utilisant différentes techniques qui ont permis de déterminer leur composition et leurs propriétés physico-chimiques. Cette caractérisation est indispensable pour mieux maîtriser les synthèses de Ca-HAp dans lesquelles ils pourraient être utilisés. Les résultats de cette caractérisation seront présentés dans le chapitre III.

Outre les déchets industriels, d'autres réactifs ont été utilisés au cours de cette étude (Tableau II.1). Ils ont été utilisés dans des synthèses de Ca-HAp en voie humide. La réalisation de ces synthèses avec des réactifs de grande pureté et de réactivité reconnue est une étape préliminaire dans cette étude qui permet de mieux comprendre le déroulement de la synthèse. Il s'agit par la suite de confronter ces synthèses avec les synthèses utilisant les résidus industriels pour identifier les différences qui peuvent être induites par les propriétés de ces résidus ou leurs impuretés.

Réactifs	Caractéristiques
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$M = 236,15 \text{ g/mol}$ – cc > 99%
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$M = 147,02 \text{ g/mol}$ – cc > 99%
CaCO_3	$M = 100,09 \text{ g/mol}$ – cc > 98%
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Engrais
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$M = 115,03 \text{ g/mol}$ – cc > 99,01%
H_3PO_4	$M = 98 \text{ g/mol}$ – cc > 85% - d = 1,7
NH_3	$M = 17,03$ – cc > 35% - d = 0,88

Tableau II.1. Caractéristiques des réactifs utilisés.

II. Synthèse des phosphates de calcium apatitiques

Parmi les méthodes de synthèses décrites dans le premier chapitre, la voie humide a été choisie pour mener cette étude. Ce choix est motivé par la possibilité d'obtenir de la Ca-HAp sous forme de gel, une forme qui présente de nombreux avantages de point de vue application et mise en œuvre. En effet, un gel est peut être pompé, il peut également être utilisé par pulvérisation. Les synthèses les plus connues et les plus maîtrisées en voie humide sont celles réalisées à partir de nitrate de calcium, de chlorure de calcium ou encore d'hydroxyde de calcium.

Les synthèses qui ont fait l'objet de notre étude sont celles faites avec le nitrate de calcium, le chlorure de calcium, les carbonates de calcium purs et résiduels. Ces synthèses ont été menées en variant certains paramètres opératoires afin de déterminer les conditions optimales, plus particulièrement dans le cas des synthèses à base de carbonates dont le déroulement est différent des autres synthèses.

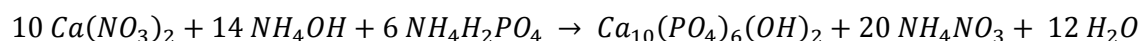
II.1. Méthodes de Synthèse

Plusieurs synthèses ont été testées à partir de carbonates de calcium et de chlorures de calcium. Toutefois, l'objectif principal de cette étude est la synthèse de gels phosphocalciques à partir de carbonates de calcium.

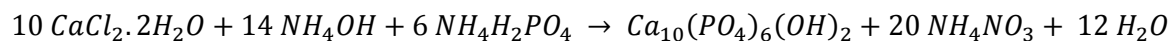
II.1.1. Synthèse avec les nitrate de calcium et les chlorures de calcium

Les synthèses à base de nitrates de calcium et de chlorures de calcium ont été réalisées selon les réactions 1 et 2. Les réactifs utilisés dans ces deux types de synthèses sont décrits dans le tableau II.1. Ces synthèses ont été étudiées dans des conditions de dilution, de température et d'agitation variées. Certaines de ces synthèses ont été opérées dans des béchers avec des agitateurs magnétiques alors que d'autres ont été réalisées dans des réacteurs à double enveloppe reliés à des bains thermostatés et agités mécaniquement (Figure II.3).

Réaction 1 :



Réaction 2 :



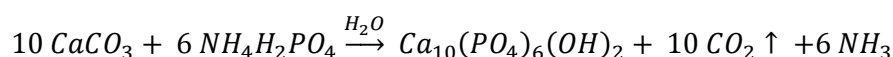
Pour les synthèses « nitrates » et « chlorures », la même méthode a été suivie. A savoir la dissolution de la quantité pesée de phosphate d'ammonium dans une quantité d'eau déminéralisée. D'un autre côté, la quantité de sel de calcium correspondante est dissoute dans de l'eau déminéralisée.

Une fois la dissolution complète des deux réactifs atteinte nous procédons à un ajout progressif de la solution de phosphates en assurant l'homogénéisation du mélange par agitation. L'ajout des phosphates terminé, le pH est régulé en ajoutant du NH_3 de façon progressive. Une fois le pH désiré atteint, une agitation constante est maintenue pendant au moins 48 heures pour chaque synthèse. Ces synthèses sont ensuite stockées dans des flacons pour suivre leur évolution pendant le vieillissement du gel. Nous les avons utilisées comme point de comparaison avec les produits de la réaction à partir des carbonates.

II.1.2. Synthèse avec le carbonate de calcium

La méthode de réalisation des synthèses à base de carbonates de calcium présente certaines différences par rapport aux synthèses classiques. Les phosphates d'ammonium ont été dissous comme pour les autres synthèses dans une quantité suffisante d'eau. Une fois le phosphate dissous et le pH initial ajusté, le carbonate de calcium est rajouté progressivement pour éviter le débordement de la solution en raison du dégagement du CO_2 . Cette synthèse est donnée par la réaction 3.

Réaction 3 :



Les synthèses à base des résidus calciques ont été réalisées selon le même mode opératoire que pour les carbonates purs à savoir une solubilisation du phosphate d'ammonium dans de l'eau déminéralisée. Un ajout progressif des carbonates résiduels est entamé selon les quantités correspondant au rapport Ca/P souhaité. (Figure II.3)

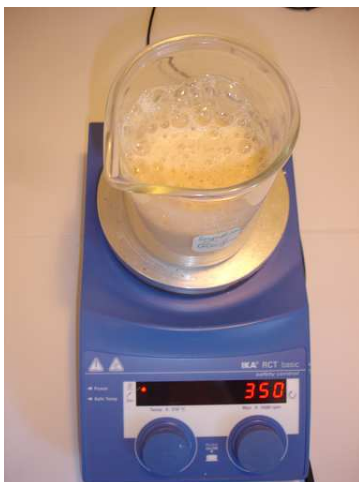


Figure II.3. Synthèse à base des *carbonates crayere*.

Les synthèses à base de carbonates ont été réalisées dans des conditions similaires que pour les synthèses à base de nitrates ou de chlorures, dans des béchers ou dans des réacteurs à double enveloppe (Figure II.4).



Figure II.4. Réacteur double membrane.

II.2. Paramètres expérimentaux étudiés

Les synthèses décrites précédemment ont été menées en faisant varier les paramètres tels que les quantités d'eau, le pH, la concentration des réactifs initiaux, la température de la réaction ou encore les conditions d'agitation dans le réacteur.

II.2.1. Rapport Solide/Liquide

Le premier paramètre étudié est la concentration de la phase liquide initiale. Cette concentration a été évaluée par le rapport « **R** » de la masse du liquide (le solvant utilisé dans ces réactions étant l'eau) rapportée à la masse du solide (réactif source de calcium = $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , CaCO_3 , résidus calciques).

$$R = \frac{\text{Masse du solvant}}{\text{Masse du solide}}$$

Nous avons fait varier ce paramètre entre 1,5 et 20 avec des synthèses réalisées à un pH de départ de 11,5 qui évolue au bout de 48 heures de réaction vers un pH de 7,5. L'exemple des synthèses à partir des nitrates est représenté dans le tableau II.2.

R	Ca (NO_3) ₂ - 99% (g)	NH ₄ H ₂ PO ₄ - 24%P (g)	H ₂ O (g)
1,5	477	155	716
2	477	155	954
3	477	155	1431
5	238,5	77,5	1192
10	119,3	38,7	1193
20	39,8	12,9	795,2

Tableau II.2. Composition des synthèses à base de nitrates en fonction de *R*.

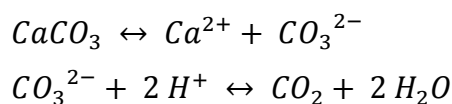
II.2.2. Rapport Calcium/Phosphore

La majorité des synthèses a été élaborée avec un rapport Ca/P égal à 10/6 dans le but d'obtenir de la Ca-HAp stœchiométrique. Dans certaines synthèses, ce facteur a été modifié

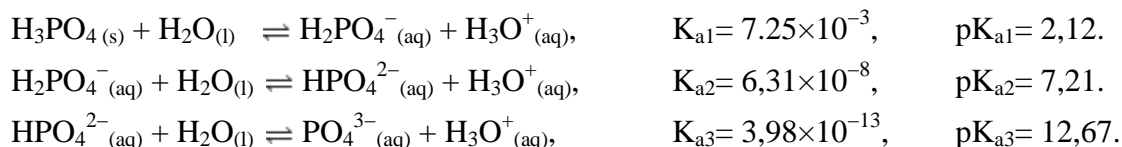
(entre 1,5 et 1,8) pour déceler les impacts possibles sur la formation des phosphates de calcium et notamment sur la conversion des carbonates de calcium.

II.2.3. pH

Le pH est un facteur très important dans les synthèses de Ca-HAp et en particulier pour le cas des synthèses à base de carbonates. En effet, les carbonates de calcium étant insolubles en milieu neutre ou basique, il est nécessaire de se placer dans un milieu acide pour décomposer le carbonate en H_2O et en CO_2 selon les réactions suivantes. Le produit de solubilité K_s de carbonate de calcium dans l'eau est de 4.10^{-9} .



Le pH est également important pour la dissociation de l'acide phosphorique en dihydrogénophosphates $H_2PO_4^-$, et hydrogénophosphate HPO_4^{2-} et orthophosphate PO_4^{3-} avec les constantes d'équilibres suivantes :



Dans cette étude, le pH a fait l'objet d'un suivi régulier pour les différents types de synthèse. Il a été modifié pour certaines synthèses. Les résultats reportés sont ceux des synthèses carbonates que nous démarrons dans une solution de phosphates d'ammonium de pH égal à 4.

II.2.4. Température

Les expériences présentées dans ce travail ont été réalisées à température ambiante. Néanmoins, l'influence de la température a fait l'objet d'une étude sur une série de synthèses pour lesquelles les autres paramètres ont été fixés. Les synthèses ont été conduites dans un réacteur à double enveloppe relié à un bain thermostaté. A l'aide de ce dispositif, la température des synthèses a été pilotée entre 20 et 80°C.

II.2.5. Conditions d'agitation

L'agitation a été pilotée dans les différentes synthèses soit par un agitateur magnétique ou bien par un agitateur hélicoïdal actionné par un moteur (Figure II.5).



Figure II.5. Agitateur hélicoïdal.

III. Méthodes de caractérisation

Les techniques de caractérisation choisies permettent de caractériser différents aspects des échantillons. Les échantillons solides comportent les résidus calciques à valoriser ainsi que les poudres synthétisées par les différentes synthèses.

- Pour les échantillons solides:
 - Caractérisation physique: BET, granulométrie, microscopie, densité
 - Caractérisation thermique : calorimétrie différentielle à balayage, thermogravimétrie
 - Caractérisation chimique : Diffraction des Rayons X, spectroscopie Infrarouge,
 - Spectroscopie d'émission atomique (ICP), chromatographie ionique.
- Pour les échantillons fluides : caractérisation rhéologique : (écoulement, fluage, et oscillation)

III.1. Caractérisation des échantillons à l'état solide

III.1.1. Observations au MEBE

L'observation d'échantillons au microscope électronique à balayage (MEBE) est la première étape de caractérisation des échantillons. Cette observation couplée à une microanalyse chimique EDX globale de chaque échantillon a permis dans un premier temps d'avoir une idée sur la composition ainsi que sur la structure des échantillons. Un microscope *Philips XL30 ESEM FEG* a été utilisé pour ces observations. Les échantillons ont été métallisés au préalable à l'or par évaporation sous vide avec un *sputter coater Polaron Range SC7640*.

III.1.2. Granulométrie

La granulométrie a été mesurée avec un granulomètre laser de type *Malvern Mastersizer 2000* en voie humide en dispersant les particules dans l'eau. La gamme de mesure choisie est comprise entre 0,01 à 1000 μm .

III.1.3. Humidité résiduelle

La mesure de l'humidité résiduelle a été faite selon la norme NF X31-102 qui consiste à sécher une masse (m_0) de l'échantillon dans une étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de la

masse m_1 (moins de 2% de différence entre deux pesées). La différence de masse correspond à la masse d'eau évaporée. Il est possible de calculer ainsi le pourcentage d'eau dans l'échantillon selon l'équation ci-dessous.

$$H_{105^{\circ}} = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) \times 100$$

III.1.4. Mesure du caractère acido-basique

Le principe général de cette analyse expliqué dans la norme NF X 31-103 consiste à établir un équilibre ionique entre une masse donnée de l'échantillon et un certain volume d'eau déminéralisée.

Cette analyse commence donc par la mise en suspension de l'échantillon dans de l'eau avec un ratio de 1/2,5 ou bien de 1/5. Deux mesures ont été prises, la première en mettant en suspension les échantillons bruts dans l'eau. La deuxième mesure correspond aux échantillons séchés à 105°C pendant 24h.

III.1.5. Matière organique

La teneur en matière organique est estimée en effectuant une calcination de l'échantillon à 450°C pendant 3h. La perte de masse est attribuée à la fraction organique de l'échantillon qui s'est décomposée.

L'analyse de l'humidité, du caractère acido-basique et de la matière organique ont été utilisées principalement pour les résidus calciques industriels.

III.1.6. Composition chimique

La microanalyse des échantillons faite au MEBE permet d'effectuer un inventaire rapide des composants des échantillons. Cette méthode reste cependant qualitative tenant compte de la représentativité de la masse d'échantillon analysée ainsi que du seuil de détection de l'appareil qui ne peut aller en dessous de 2% de la masse de l'échantillon mise en jeu. Pour approfondir notre connaissance de l'échantillon, des analyses plus précises ont été faites par spectroscopie d'émission atomique par couplage plasma (ICP-AESv- *Ultima JOBIN YVON Transmission - HORIBA*). Cette technique nécessite une dissolution des échantillons qui a été effectuée dans un minéralisateur de type *Digi Prep de SCP Science* avec température et temps de chauffage contrôlés. L'échantillon est préparé dans un bêcher en PTFE. La dissolution est réalisée par attaque acide à l'eau régale.

III.1.7. Teneur en carbonates

La teneur en carbonates a été mesurée en utilisant des méthodes différentes comprenant la méthode du bilan Carbone/Hydrogène/Azote/Soufre (CHNS) avec la chromatographie gazeuse, la méthode volumétrique et en définitive par la méthode thermique.

La méthode par chromatographie (CHNS) permet de doser la teneur en carbone total et carbone organique de l'échantillon, duquel il est possible de déduire le taux de carbonates. Pour ce, nous avons utilisé la norme NF-X 31- 409 pour extraire tous les carbonates existants dans l'échantillon par une dissolution dans l'acide chlorhydrique à température ambiante pendant 4 heures suivie de 16 heures à une température de 60°C avant d'effectuer les analyses sur la *DIONEX – ICS – 3000 DC*.

L'appareil *Scheibler*, représenté dans la figure II.6 est utilisé pour la détermination de la teneur en carbonates par titrimétrie selon la norme NF-ISO classée sous la référence X31 – 105. Le principe de cette norme consiste à mesurer la quantité de gaz carbonique dégagé suite à l'ajout de l'acide chlorhydrique à un échantillon de sol. Le volume de gaz dégagé permet d'estimer la teneur en carbonates en se référant au volume dégagé par des étalons de carbonates de calcium pur.



Figure II.6. Appareil Scheibler

III.1.8. Surface spécifique

Les mesures présentées ont été réalisées en utilisant un appareil *Micromeritics Gemini* pour l'analyse de la quantité de gaz (hélium) adsorbé. Avant chaque analyse, un dégazage est

effectué par chauffage à 100°C sous pression réduite en utilisant un dégazeur de type *Micromeritics Vac-Prep-061*.

III.1.9. Densité vraie

Les masses volumiques ont été déterminées avec un pycnomètre à hélium *Micromeritics Accupyc 1330*.

III.1.10. Diffraction des rayons X

Des échantillons solides de l'ordre du gramme ont été broyés et analysés par la technique de diffraction sur poudre avec un diffractomètre *Philips XPERT*, utilisant une anti-cathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.540560 \text{ \AA}$ opérant à 40kV et 40mA.

L'acquisition des données est effectuée par une unité de contrôle pour des angles de 2 θ compris entre 10 et 65°.

Le traitement des diffractogrammes s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) faisant correspondre les distances inter-réticulaires d aux angles 2θ répertoriés dans différentes publications.

Le traitement des données permet la mesure précise d'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi-quantitatives en considérant que le pourcentage atomique d'une espèce cristalline est proportionnel à l'aire des pics enregistrés sur le diffractogramme.

III.1.11. Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres infrarouges des produits ont été enregistrés en utilisant un spectromètre appareil *SHIMADZU – 8400S* en balayant entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 – 25 μm) et en utilisant la technique de réflexion diffuse 4000 et 500 cm^{-1} .

Des informations quantitatives sur la distribution des phases solides ont été dérivées de l'intensité des raies caractéristiques des composants.

III.1.12. Analyses thermiques

Les analyses thermiques ont été réalisées sur l'analyseur *SDT Q600 de TA instruments*. Les échantillons ont été analysés sous balayage d'air sec, sur une plage de température allant de la température ambiante à 1200°C et avec une vitesse de chauffe de 5°C à 20°C/minute. La masse des solides utilisée varient entre 20 et 25 mg par analyse.

III.2. Caractérisation rhéologique des gels

Un rhéomètre, HAAKE Rheostress RS150, de type couette rotatif a été utilisé pour les mesures rhéologiques. Sur ce rhéomètre, il a été mis en place un cylindre agité par une géométrie hélicoïdale. Le volume d'essai utilisé est de 140 ml pour les différentes prises.

Les suspensions de phosphates de calcium ont été analysées en mode écoulement pour des gradients de vitesse ($\dot{\gamma}$) variant entre 0,01 et 700 s⁻¹. Les échelons appliqués durent chacun 60s et à température constante et égale à 25°C pour tous les essais. Dans certains cas, cet intervalle de mesure a été étalé pour acquérir plus d'informations sur le comportement du fluide particulièrement à très faible gradient de vitesse.

Pour les différents essais d'écoulement effectués, il a été nécessaire de réaliser des mesures en échelons de gradient de vitesse croissants suivis d'échelons décroissants. Cette méthode permet de s'affranchir des artéfacts de mesure enregistrés pour les premiers échelons et qui sont dus à la mise en place du matériau et aux différents traitements que les fluides subissent avant de commencer la mesure réelle.

Chapitre III :

**Caractérisation
Physico-chimique
et Thermique**

Dans ce chapitre, nous examinons les matières premières et les phases solides composant les gels phosphocalciques dérivés des synthèses décrites dans les chapitres précédents. Les matières premières caractérisées correspondent aux résidus carbonatés obtenus des procédés industriels. Les phases solides des gels correspondent aux produits obtenus suite aux prélèvements effectués à différents stades de la synthèse. Ces prélèvements sont filtrés, lavés à l'eau déminéralisée avant d'être séchés dans une étuve à 105°C pendant 24 heures.

La caractérisation physico-chimique et thermique de ces différentes poudres a fait appel à plusieurs techniques notamment :

- ✓ Granulométrie,
- ✓ Microscopie Electronique à Balayage Environnemental,
- ✓ BET (Surface spécifique),
- ✓ Diffraction des Rayons X,
- ✓ Spectroscopie Infra Rouge,
- ✓ Analyses thermiques et calorimétriques.

Dans ce qui suit sont exposés les résultats des caractérisations des différentes poudres obtenues. Ces poudres représentent l'évolution dans le temps de la phase solide du gel. Le suivi des caractéristiques de ces poudres dans le temps permet d'étudier la cinétique réactionnelle de la conversion des carbonates de calcium en phosphates de calcium et ce pour les trois types de carbonates utilisés. Ces résultats seront présentés en fonction des paramètres opératoires :

- Calcium/Phosphore,
- Liquide/Solide,
- Température,
- Vitesse d'agitation.

La caractérisation des poudres synthétisées est faite en suivant le taux de disparition des carbonates de calcium dans le but de déterminer les conditions optimales de la synthèse des phosphates de calcium à base de carbonates de calcium. Une explication simplifiée de la cinétique de la réaction sera proposée à partir de ces résultats expérimentaux.

I. Caractérisation des matières premières

L'origine des matières premières destinées à être valorisées dans la synthèse de la Ca-HAp a été expliquée dans le chapitre II. Nous disposons donc de deux matériaux que nous avons caractérisés par différentes méthodes afin d'en déterminer les propriétés et la composition.

I.2. Granulométrie

Ces analyses indiquent que les *carbonates crayere* possèdent une granulométrie plus fine que les *carbonates decalco* et ce avec plus de la moitié des grains (D_{50}) inférieur à $10\mu\text{m}$ contre $30\mu\text{m}$ (Figure III.1). Cette méthode assimile les grains à des particules sphériques, ces résultats doivent donc être interprétés avec précaution. Cette analyse a été réalisée sur des échantillons bruts qui n'ont pas été passés aux ultrasons, il est donc possible de trouver des agglomérats.

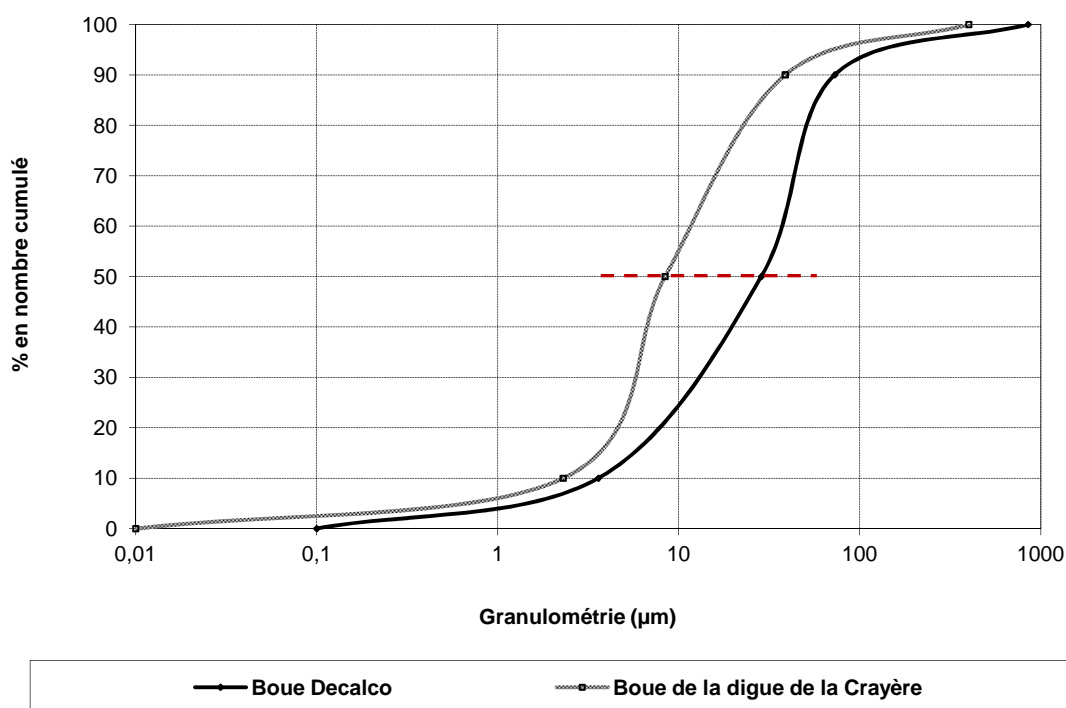


Figure III.1. Distributions granulométriques des deux boues.

I.2. Microscopie Electronique à Balayage Environnemental

I.2.1. Carbonates Decalco

L'observation au microscope électronique à balayage des *carbonates decalco* (Figure III.2) montre qu'ils sont constitués de particules de tailles différentes parmi lesquelles sont distingués des agglomérats d'environ 850 μm et des particules de taille plus faible (entre 200 à 20 μm).

La microanalyse EDAX de ce résidu indique qu'il est principalement composé de carbonates et de sulfates avec des fractions plus minoritaires d'aluminium, de magnésium ou encore de chlorures. (Figure III.2)

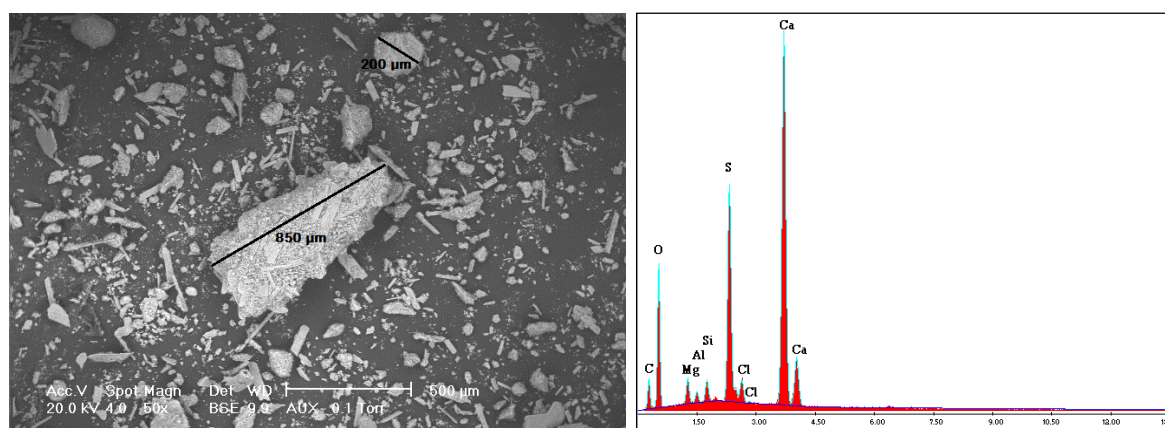
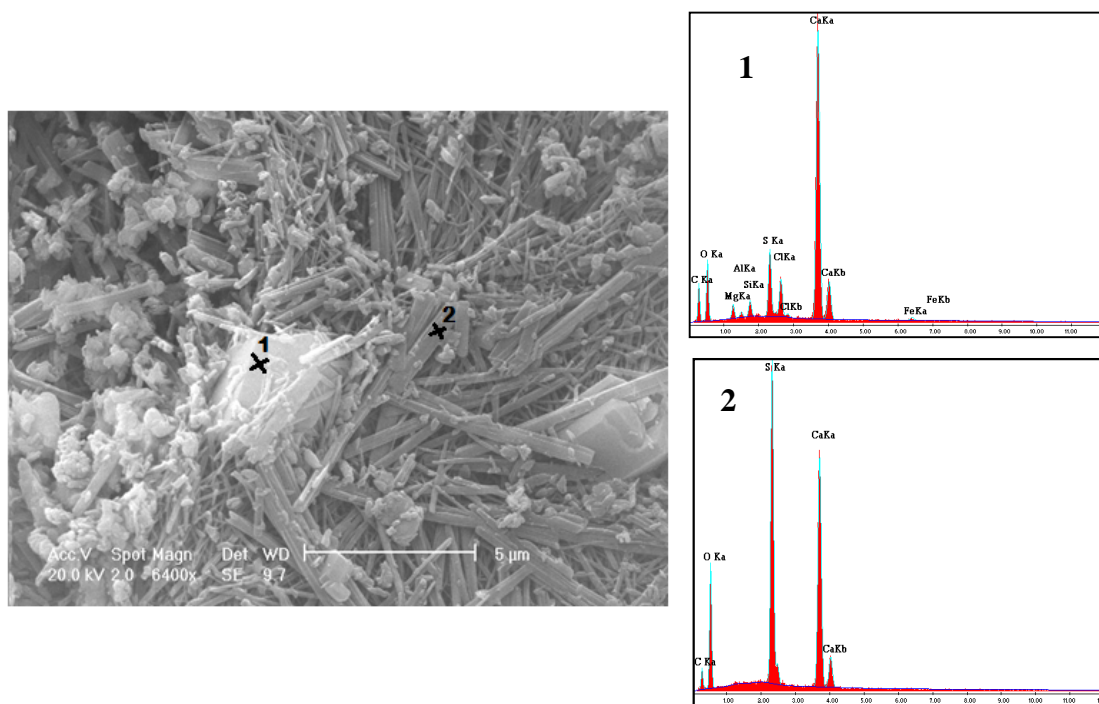


Figure III.2. Carbonates decalco : MEBE et Microanalyse EDAX.

L'observation de la structure des *carbonates decalco* au microscope indique qu'ils sont formés par un amas de particules dans lesquelles nous pouvons distinguer principalement deux formes différentes correspondant à des cristaux cubiques entourés par d'autres formes plus longitudinales. La microanalyse révèle que les particules cubiques sont formées principalement par du calcium, alors que les « aiguilles » qui les entourent contiennent plus de sulfates. (Figure III.3)

Figure III.3. Observation et analyse des *carbonates decalco*

1.2.2. Carbonates Crayere

Le second type de déchet (*carbonates crayere*) présente un aspect différent de celui des *carbonates decalco* (cf chapitre II). Cette différence est confirmée également par les observations au microscope électronique. (Figure III.4)

En effet, l'échantillon des *carbonates crayere* est formé de gros grains et de particules plus fines comme c'est le cas pour le premier échantillon. Cependant, la taille du grain central est de l'ordre de 400 µm contre 850 µm pour le premier. Nous constatons aussi une meilleure homogénéité au niveau de la taille des autres particules.

Du point de vue de la forme, tous les grains sont plus ou moins arrondis contrairement au premier échantillon qui est un mélange de particules cubiques, plus allongées et anguleuses. L'analyse de ce deuxième échantillon (Figure III.4) montre une phase majoritaire de carbonates. Nous retrouvons également dans cet échantillon plus de magnésium et de fer. Ce dernier peut être à l'origine de la coloration ocre de ce déchet. Il est également à noter que cet échantillon ne contient pas de chlorures, ce qui s'explique par le fait qu'il ait été stocké depuis plus longtemps dans les digues et donc sujet à des lixiviations répétées par les précipitations qui ont entraîné une partie de chlorures résiduels.

La structure de cet échantillon s'organise en agglomérats d'écailles fines superposées de diamètre moyen de 1 µm et d'épaisseur inférieure à 0,5 µm (Figure III.5).

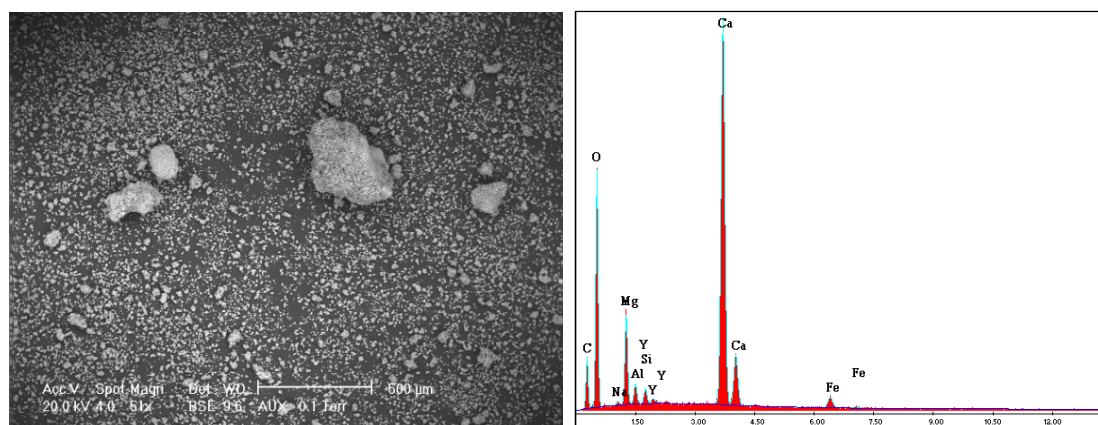


Figure III.4. Observation MEB et Analyse EDAX des *carbonates crayere*.

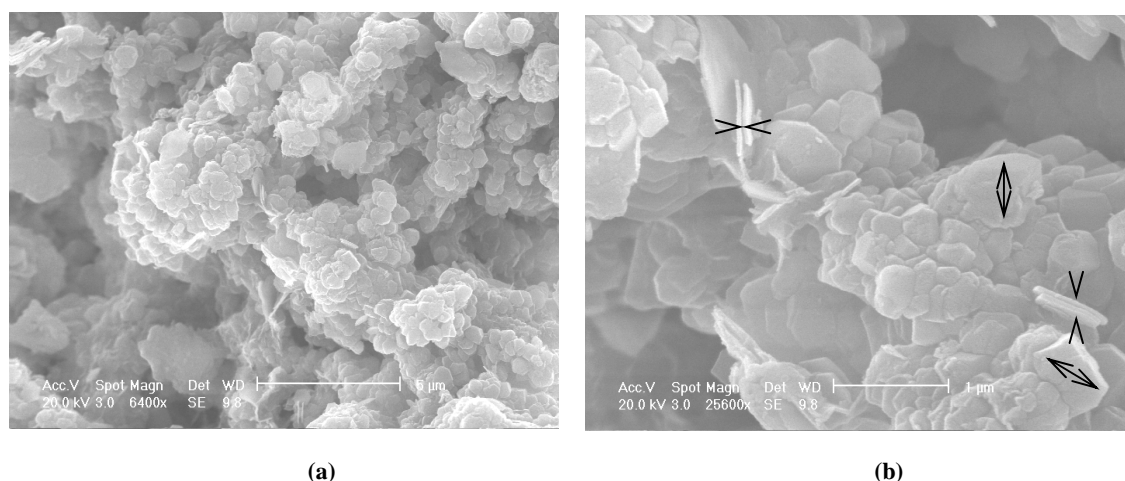


Figure III.5. Structure des *carbonates crayere*.

1.3. Surface spécifique

L'analyse de la surface spécifique indique que les *carbonates decalco* possèdent une surface spécifique d'environ 22 m²/g contre 10 m²/g pour les *carbonates crayere*.

1.4. Spectrométrie InfraRouge

Les spectres Infra Rouge représentés en % de transmission des *carbonates decalco* et *crayere* montrent la présence de fonctions hydroxyls vers 3400 cm⁻¹. Les deux spectres montrent également des bandes d'absorption relatives aux groupements carbonates se situant autour de 1420 cm⁻¹. (Figures III.6 et III.7)

L'intensité des bandes d'adsorption indique que les *carbonates crayere* sont plus riches en carbonates alors que les *carbonates decalco* se révèlent concentrés en sulfates.

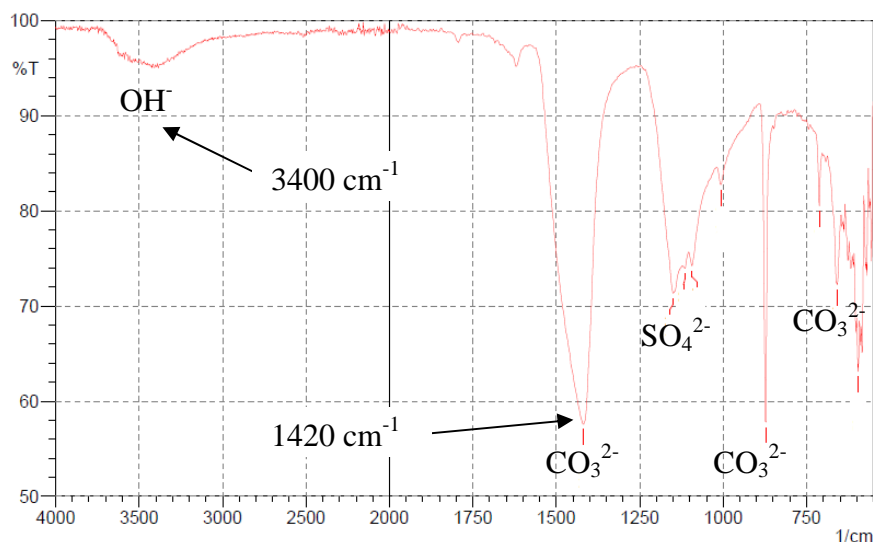


Figure III.6. Spectre InfraRouge des *carbonates decalco*.

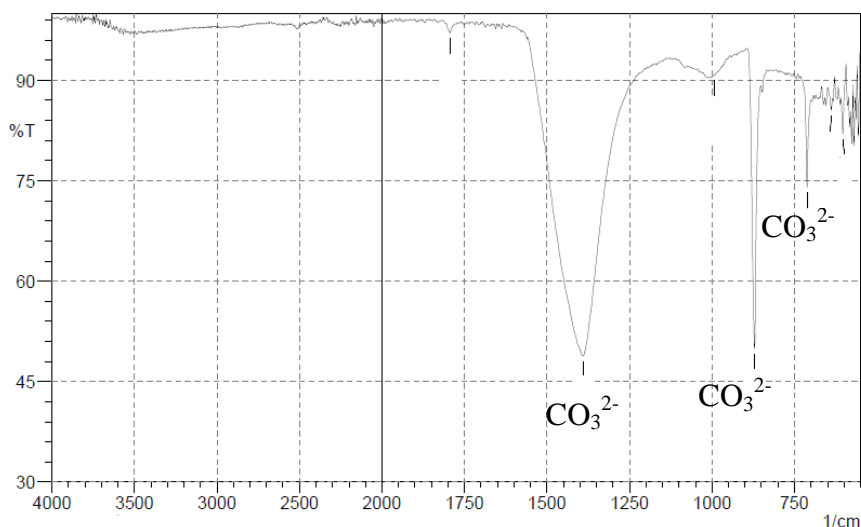


Figure III.7. Spectre InfraRouge des *carbonates crayere*.

I.5. Diffraction des rayons X

Les Figures III.8 et III.9 représentent les spectres en diffraction des rayons X des poudres constituant les résidus industriels. Les raies sont déterminées par leur position 2θ en fonction du nombre de coups. Ces spectres indiquent que la calcite est une phase cristalline présente dans les deux types de résidus.

Les *carbonates decalco* sont constitués par un mélange de deux phases cristallines, la première correspond à celle de la calcite CaCO_3 (Calcite – Fiche Powder Diffraction File 2000 N° 01-072-1937) et la deuxième est celle du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypse – Fiche Powder Diffraction File 2000 N° 01-074-1433). Les *carbonates crayere* sont constitués par une seule phase cristalline qui est celle de la calcite. (Calcite – Fiche Powder Diffraction File 2000 N° 01-072-1937).

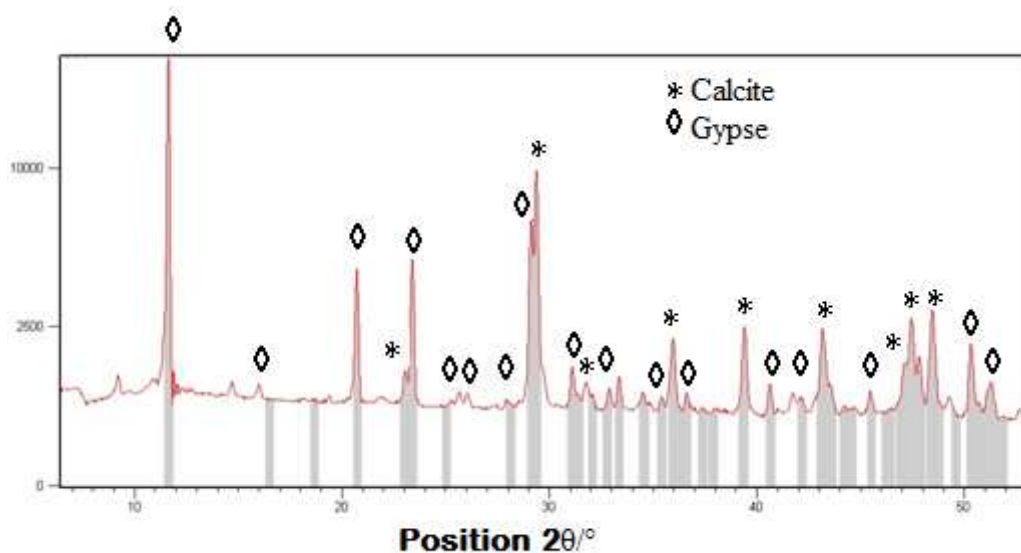


Figure III.8. Spectre DRX des *carbonates decalco*.

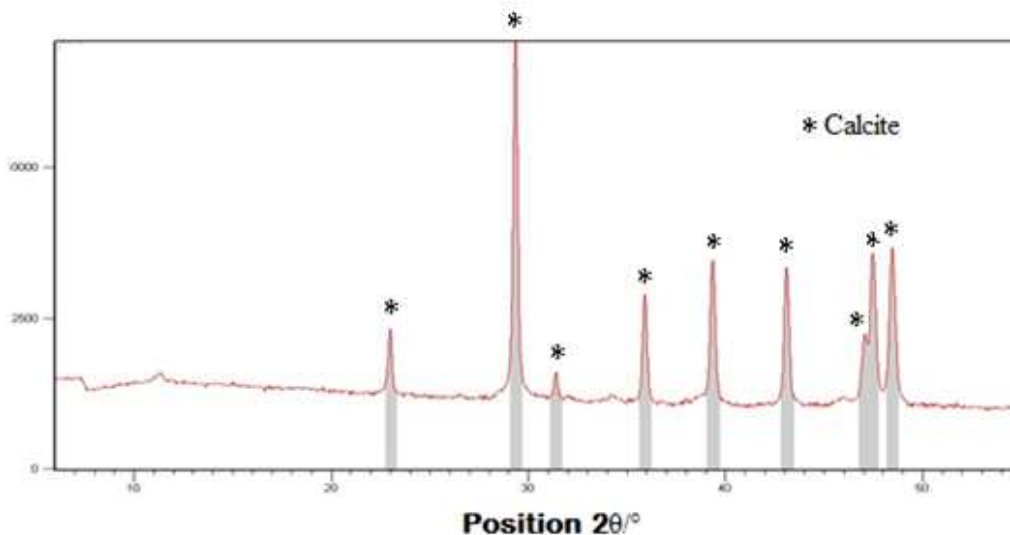


Figure III.9. Spectre de diffraction des *carbonates crayere*.

I.6. Analyses chimiques

La composition chimique des deux boues est obtenue par ICP-AES. Le Tableau III.1 présente les concentrations des éléments chimiques majoritaires (CO_3^{2-} , S, Si) et des métaux lourds (Al, As, Fe, Mg...). Ces analyses confirment la concentration élevée de sulfates dans les *carbonates decalco*. Elles révèlent également des concentrations élevées en Al, Fe et Mg dans les deux types de carbonates.

I.7. Analyses thermiques

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage des deux résidus a permis de distinguer des pics importants sur la courbe des flux de chaleur en fonction de la température. Ces pics sont enregistrés à 690°C et 720°C respectivement pour les *carbonates decalco* et les *carbonates crayere*.

L'analyse par thermogravimétrie révèle des pertes de masse qui commencent vers 600°C et qui prennent fin vers 750°C. Ces pertes de masse permettent de quantifier les carbonates de calcium dans chaque échantillon.

Les pics endothermiques correspondent au phénomène de décarbonatation ayant lieu généralement vers 750°C. Ce phénomène s'accompagne d'une perte de masse liée au dégagement de CO_2 .

Les pertes de masse correspondant à la décarbonatation sont évaluées à 18,5% pour la boue Decalco ce qui revient à dire que cet échantillon contient 68 g de carbonates par kg d'échantillon brut. La boue de la digue de la crayère affiche une perte de masse de 37,7% ce qui revient à 286 g de CO_3^{2-} / kg de boue brute. (Figures III.10 et III.11)

Pour l'échantillon de la digue Decalco, nous remarquons également des pics endothermiques dus à la déshydratation du gypse vers 100 et 300°C.

Toutefois, la perte de masse totale pour les deux carbonates est de l'ordre de 32% et 42% respectivement pour les *carbonates decalco* et les *carbonates crayere*.

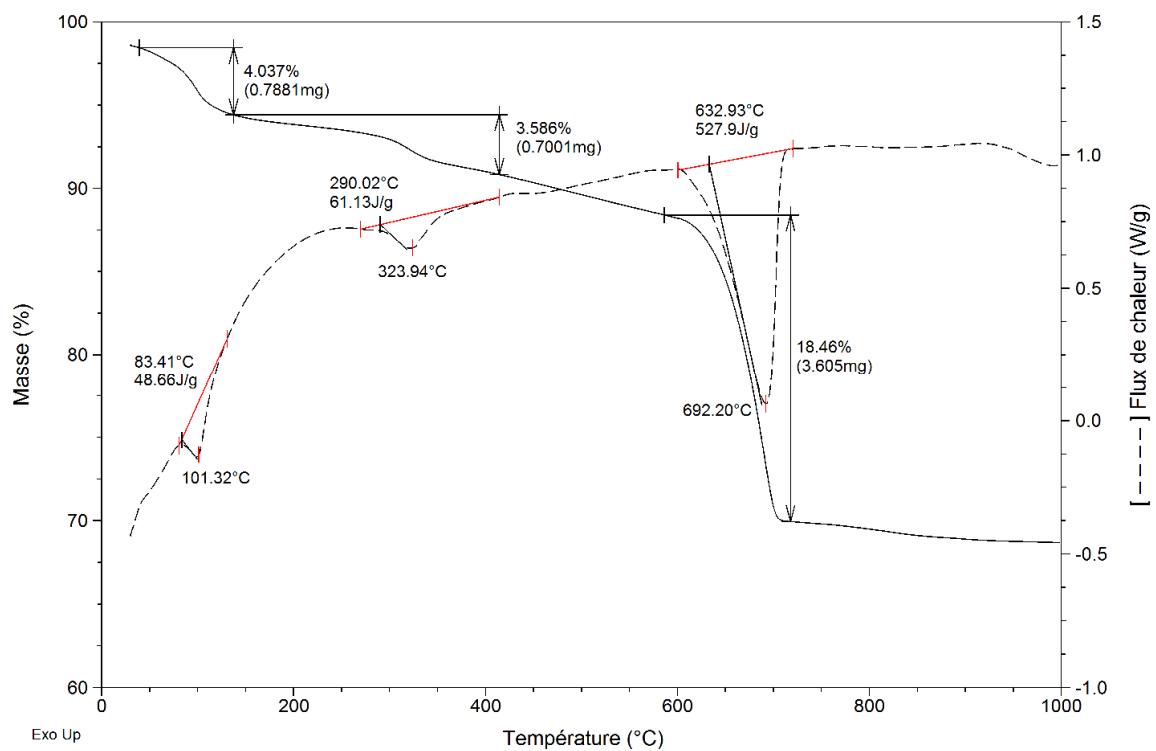


Figure III.10. Analyse thermique des carbonates decalco : ATG (trait plein) et DSC (pointillé).

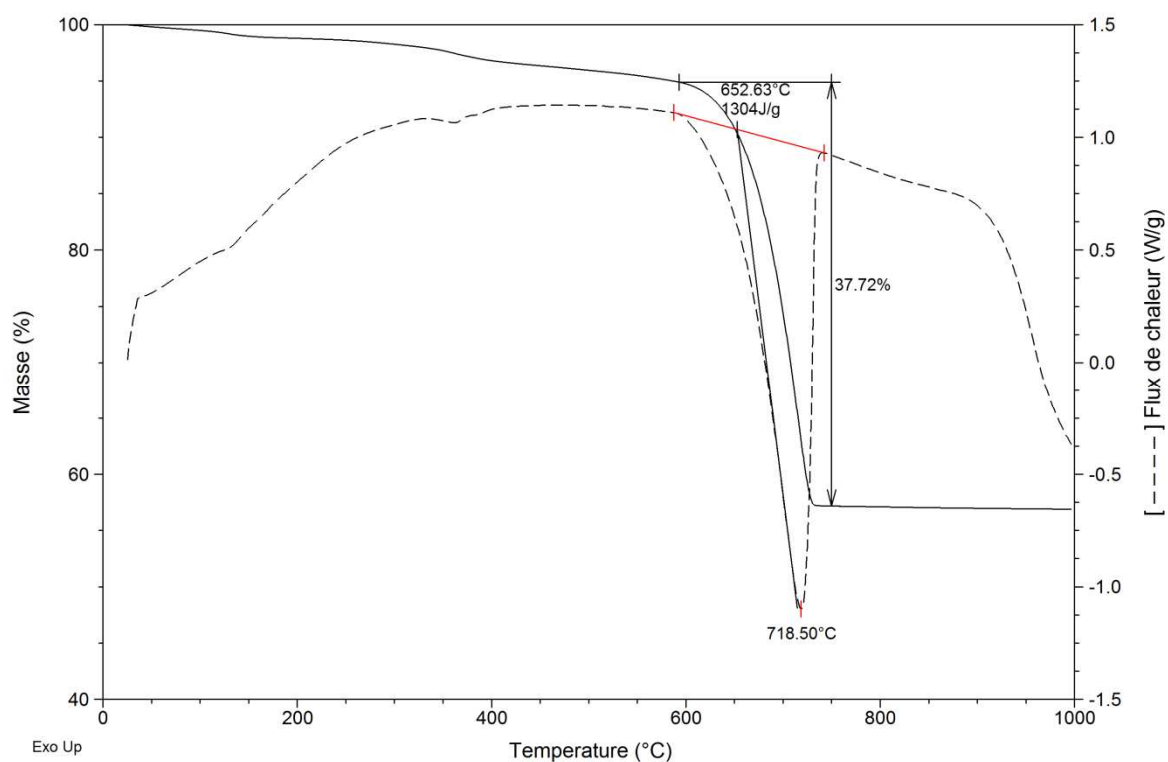


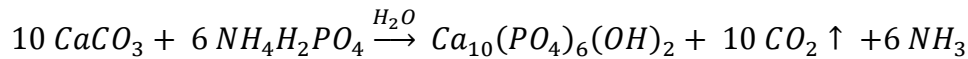
Figure III.11. Analyse thermique des carbonates crayere : ATG (trait plein) et DSC (pointillé).

	Boue Decalco	Boue de la digue Crayère
pH_{brut}	11,7	10
pH_{105°C}	11,2	9,7
Humidité (105°C)	56% ± 2%	25% ± 3%
Matière Organique	9%	2,5%
Composition chimique		
P (g/kg)	1,3	0,3
S (g/kg)	244	14
Si (g/kg)	0,98	0,12
CO₃²⁻ (g/kg)	68	286
Chlorures (mg/L)	7,5	5,7
Eléments métalliques (mg/kg)		
Al	10525	5287
As	36	25
Co	3,4	2
Cr	29	43
Cu	32,7	65,4
Fe	10229	14858
Mg	12214	14034
Ni	22,7	8,2
Pb	86	90
Zn	111	36
Propriétés physiques		
Densité (g/cm³)	2,5	2,6
Surface spécifique (m²/g)	21,9	9,7
Granulométrie (fraction <100µm)		
D_{0,1} (µm)	3,6	2,3
D_{0,5} (µm)	28,6	8,4
D_{0,9} (µm)	72,8	38,7

Tableau III.1. Récapitulatif des propriétés des deux boues industrielles.

II. Caractérisation des produits des synthèses carbonates

La caractérisation des solides a été réalisée dans l'objectif de comprendre le déroulement de la réaction et d'identifier les produits intermédiaires obtenus à différents stades précoces de la synthèse. Après les étapes de filtration et lavage effectuées pour chaque prélèvement, il est possible de retrouver dans les échantillons du CaCO_3 , de la Ca-HAp ou des précurseurs de phosphates de calcium.



II.1. Observations au Microscope Electronique à Balayage Environnemental

II.1.1. Synthèse avec du CaCO_3 pur

Les observations du carbonate de départ illustrées sur la figure III.12 font apparaître des amas de particules agglomérées de diamètre compris entre 4 et 17 μm de diamètre.

Après 10 minutes de réaction, des cristaux de forme allongée et aplatie apparaissent, les particules de carbonates de calcium initialement présentes apparaissent altérées et fragmentées (Figure III.13).

L'analyse par EDAX, illustrée dans la figure III.14, est réalisée sur les deux types de particules identifiées par les observations microscopiques. Le premier type de particules arrondies est formé essentiellement par des carbonates de calcium tandis que le deuxième type de particules est composé par des phosphates de calcium dont le rapport molaire Ca/P est d'environ 1. Ces analyses confirment donc la différence entre les deux types de particules.

Ces analyses permettent de conclure qu'à 10 minutes du début de la réaction, les particules de carbonates de calcium ont entamé leur dissolution sous l'influence de l'acide phosphorique, elles se défragmentent progressivement. Sur les amas de carbonate de calcium n'ayant pas encore réagi, des néoparticules cristallines de phosphates monocalciques précipitent. (Figure III.13)

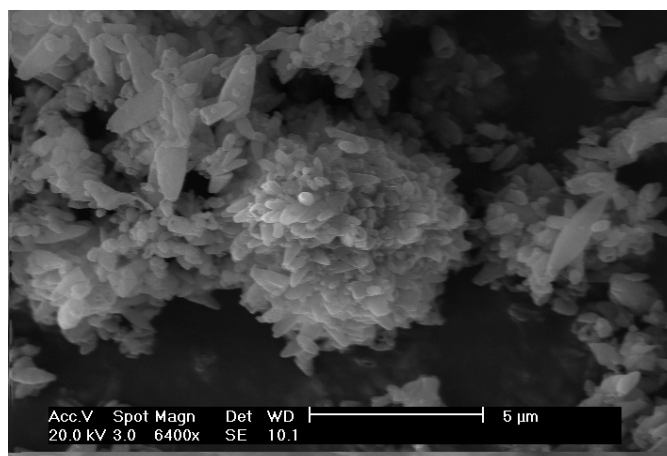


Figure III.12. Particules de CaCO_3 pur précipité.

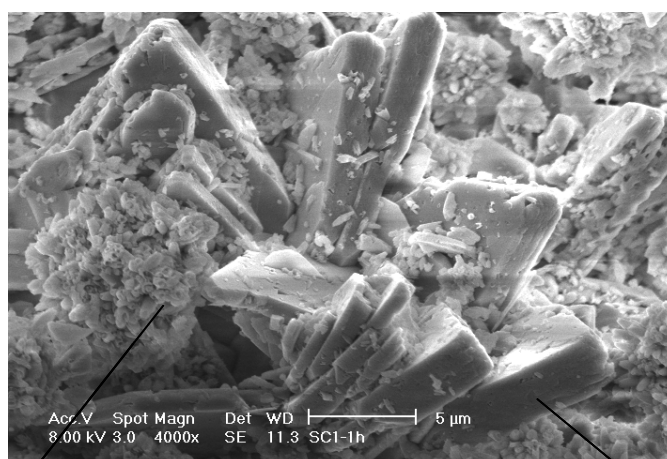


Figure III.13. Produit de synthèse à base de carbonates purs à 10 minutes.

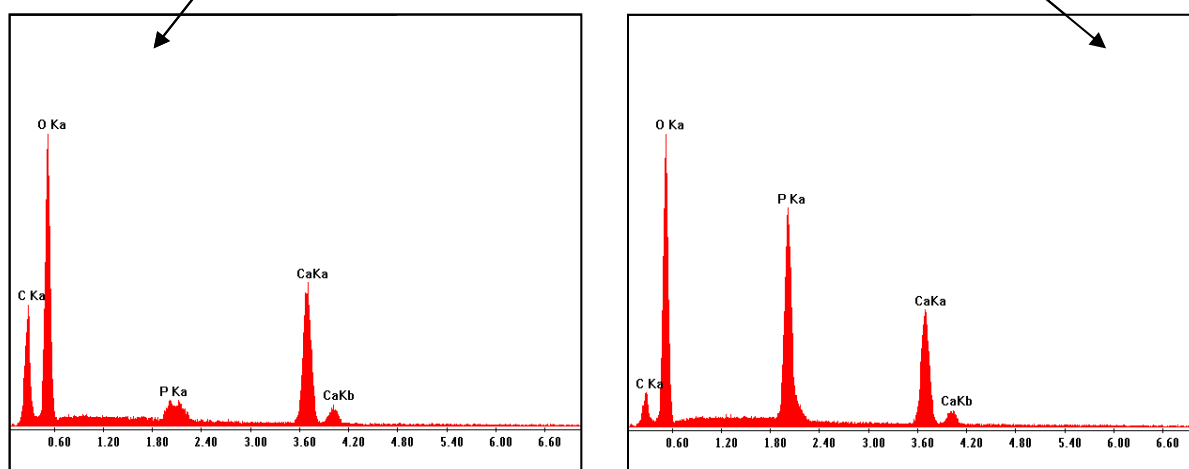


Figure III.14. Analyse EDAX des différentes particules de la figure III.13.

Avec l'avancement de la réaction, la calcite disparaît progressivement ainsi que les particules de phosphates monocalciques. De nouvelles particules apparaissent avec des rapports Ca/P variables. Après 1h30 du début de la réaction, des particules de $\text{Ca/P} \approx 1,5$ sont obtenues. Elles correspondent au rapport théorique présent dans le phosphate tricalcique. La réaction continue et le rapport Ca/P augmente progressivement. Au bout de 7h du début de la réaction, des particules de forme arrondie apparaissent, leur analyse chimique montre un rapport Ca/P égal à 1,6 ; ce qui se rapproche de la composition de Ca-HAp (Figure III.15).

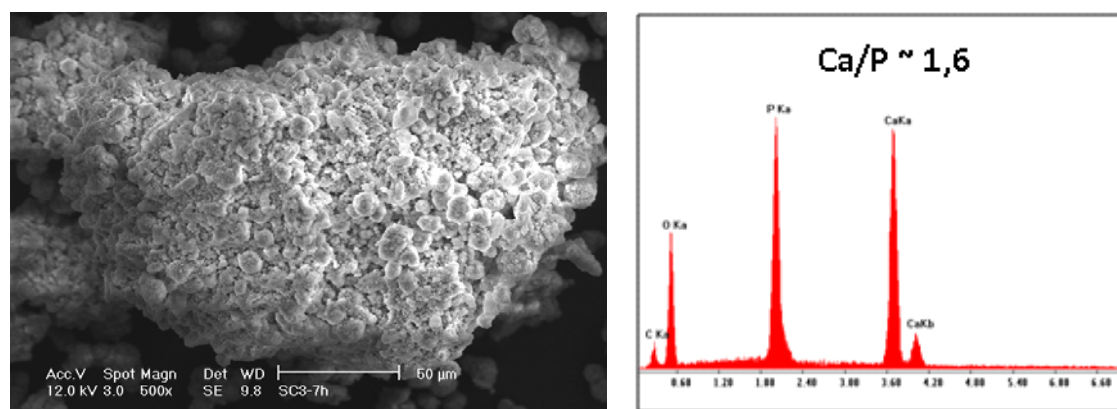


Figure III.15. Particules de phosphates de calcium observées après 7h de réaction.

Au bout de 24h de réaction, les particules de phosphates de calcium sont de plus en plus nombreuses et individualisées (Figure III.16). L'observation de ces particules montre qu'elles sont formées de couches très fines superposées. L'analyse chimique donne un rapport Ca/P de 1,66 ce qui nous permet de conclure que ce sont des particules de Ca-HAp stœchiométrique (Figure III.17).

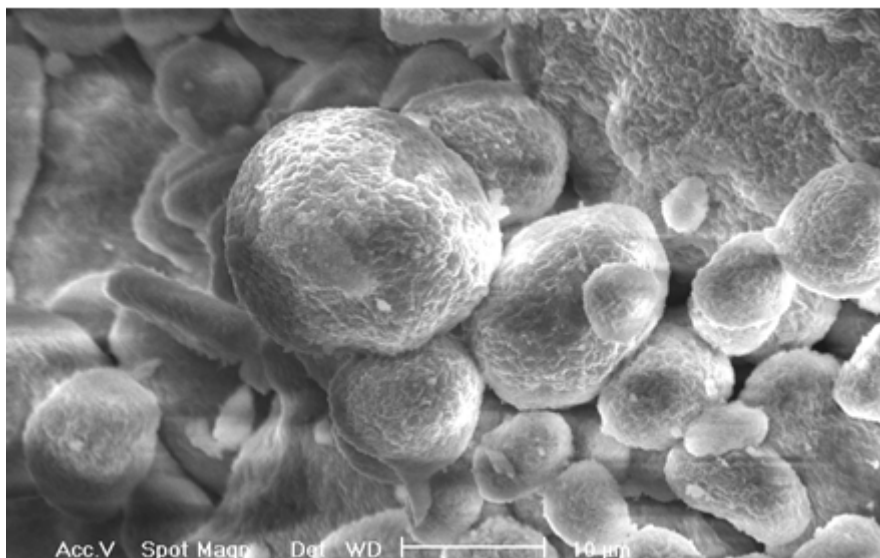


Figure III.16. Particules de phosphates de calcium au bout de 24h de réaction.

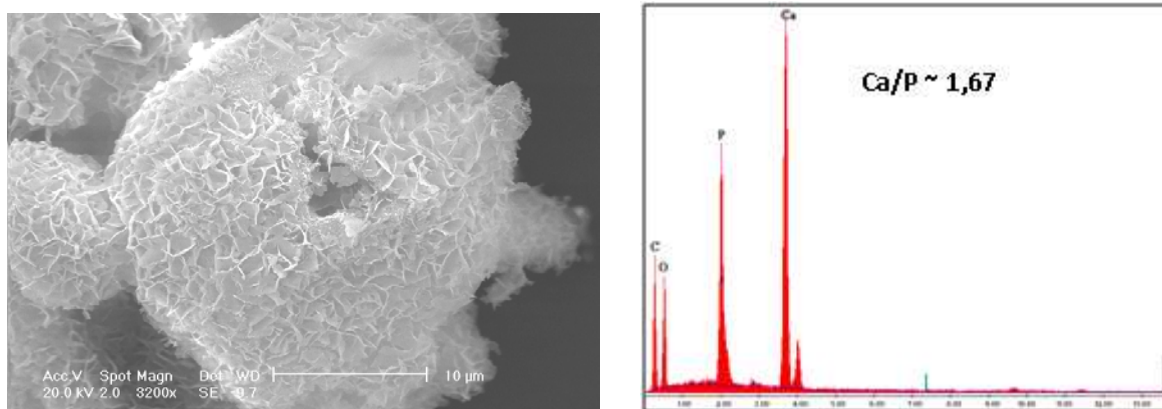


Figure III.17. Particules de phosphates de calcium à 24h.

Les observations microscopiques illustrent les transformations progressives de la calcite en phosphates de calcium au cours de la réaction. Une chronologie de ces transformations est proposée comme suit :

- des particules identifiées au départ comme étant des carbonates de calcium. Elles apparaissent cependant altérées et partiellement érodées sous l'attaque des phosphates dans les premières minutes de réaction.
- des particules néoformées incluses dans les particules de carbonates de calcium. Elles se présentent sous forme de cristaux aplatis longilignes. Leur analyse désigne qu'elles ont un rapport Ca/P proche de 1. Ce rapport correspond à celui de

phosphates monocalciques sous forme anhydre (CaHPO_4) ou dihydratée ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ces deux formes sont connues respectivement sous le nom de Monétite et Brushite.

- des particules arrondies et peu cristallines avec un rapport Ca/P compris entre 1,5 et 1,6. Ce rapport correspond à des particules de phosphate tricalcique ou encore de Ca-HAp non stoechiométriques.
- des particules arrondies amorphes dont le rapport Ca/P est égal à 1,67 correspondant à des particules de Ca-HAp stoechiométriques.

Cette chronologie est différente de celle proposée par Liu [62] pour une synthèse élaborée à 35°C par précipitation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. En effet, dans la double décomposition classique à pH basique, il se forme en premier un précipité de phosphate tricalcique qui se transforme progressivement en Ca-HAp. Dans le cas de Liu [62], la réaction réalisée en proportions équimolaires (Ca/P de 1) a conduit à la formation d'apatite déficitaire en calcium qui s'est lentement transformée en apatite stoechiométrique.

Cette chronologie montre que la formation de Ca-HAp stoechiométrique à température ambiante à partir de carbonates de calcium est possible bien qu'elle soit lente et incomplète.

II.1.2. Synthèse avec les *carbonates crayere*

Dès les premières minutes de la réaction, l'altération de la surface des carbonates de calcium prend place sous l'effet de l'attaque acide (Figure III.18). Au bout de 10 minutes, les premières particules de phosphates de calcium se forment et s'agglutinent sur la surface des carbonates. Elles ont la forme d'aiguilles rappelant les particules allongées obtenues avec les carbonates de calcium purs. Ces particules ont aussi un rapport Ca/P proche de 1. Ce rapport augmente avec le temps.

Nous remarquons également la coexistence de plusieurs types de particules de phosphates de calcium. Il est à noter également que pour certaines particules, il y a une forte teneur en Mg (Figure III.18). Le calcul du rapport $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}$ montre qu'il varie entre 1,2 (pour les particules en aiguilles) et 1,6 (pour les particules plus arrondies dans certaines particules de phosphates de calcium), le Ca^{2+} est donc substitué par le Mg^{2+} dans certaines particules de Ca-HAp.

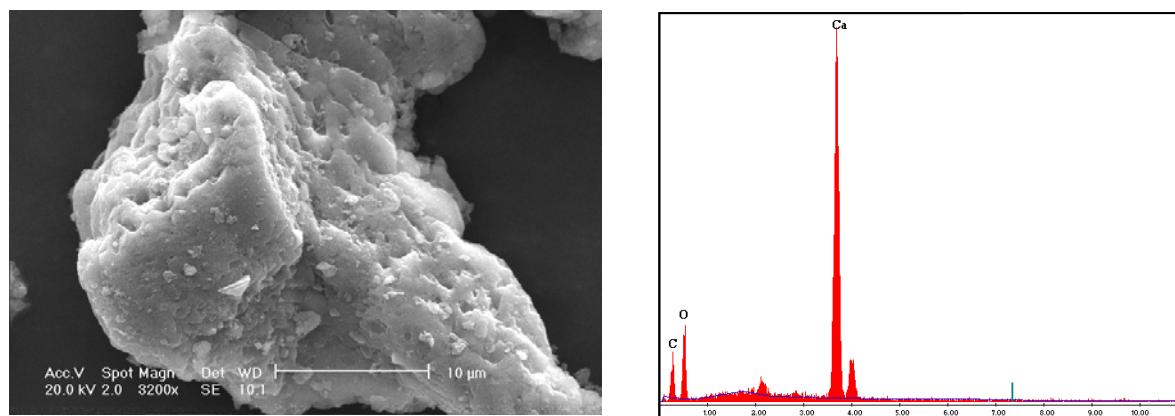


Figure III.18. Particules de carbonates de calcium dans les *carbonates crayere* à 1minute.

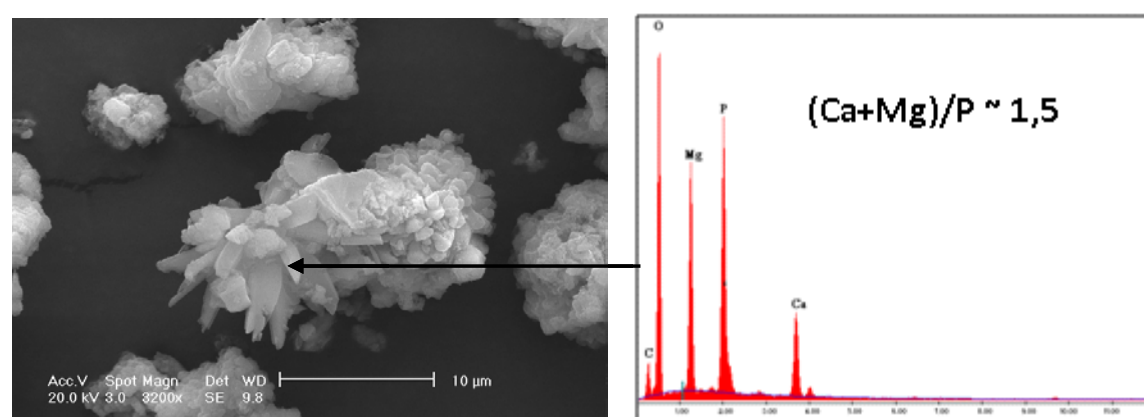


Figure III.19. Particules de phosphates de calcium synthétisées à base des *carbonates crayere* à 10 min.

Les poudres prélevées à un temps supérieur à 10 minutes sont aussi formées par un mélange de phosphates de calcium à différents stades de conversion. A partir de 24h, des particules avec un rapport $\text{Ca/P} \approx 1,67$ apparaissent mais ces particules restent minoritaires dans l'ensemble de l'échantillon (Figure III.20).

L'évolution des *carbonates crayere* en phosphates de calcium suit la même chronologie que celle des carbonates de calcium purs. Il existe toutefois des différences au niveau de la vitesse de cette évolution, plus réduite pour les *carbonates crayere*. La dernière étape, décrite dans la chronologie caractérisée par la présence des particules de Ca-HAp stoechiométrique, est atteinte plus difficilement dans le cas de ces déchets. La présence d'impuretés, notamment de magnésium, affecte la pureté des particules de phosphates de calcium, en raison de la substitution du Mg^{2+} au Ca^{2+} .

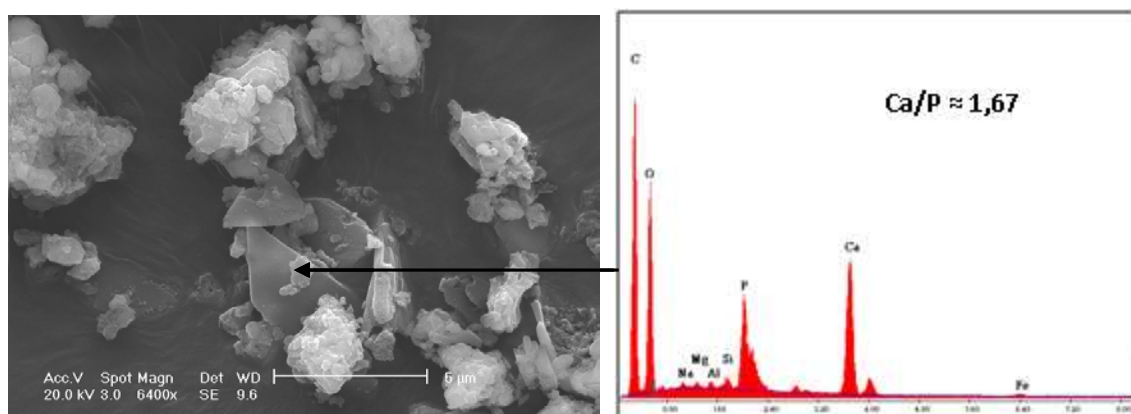


Figure III.20. Particules synthétisées à 24h à partir des *carbonates crayere*.

II.1.3. Synthèse avec les *carbonates decalco*

Les poudres suivantes ont été synthétisées avec les *carbonates decalco* selon les mêmes conditions expérimentales que pour les carbonates de calcium purs et *crayere*. Elles ont été observées au MEB et analysées avec l'EDX.

Les observations formulées pour les deux types de carbonates décrits précédemment sont reproductibles pour les *carbonates decalco*. En effet, les particules de carbonates de calcium sont progressivement dissoutes pendant les premières 10 minutes. Au même moment, la précipitation des particules de phosphates de calcium débute avec des rapports Ca/P différents.

Le suivi des produits de ces synthèses permet de déduire que les phosphates de calcium obtenus au bout de 5 jours ont un rapport $\text{Ca/P} \approx 1,5$. Le stade de Ca-HAp stœchiométrique n'est donc pas atteint (Figure III.21). Ceci provient sans doute du fait que les carbonates utilisés contenaient du calcium sous forme de sulfate, moins disponible et moins réactif.

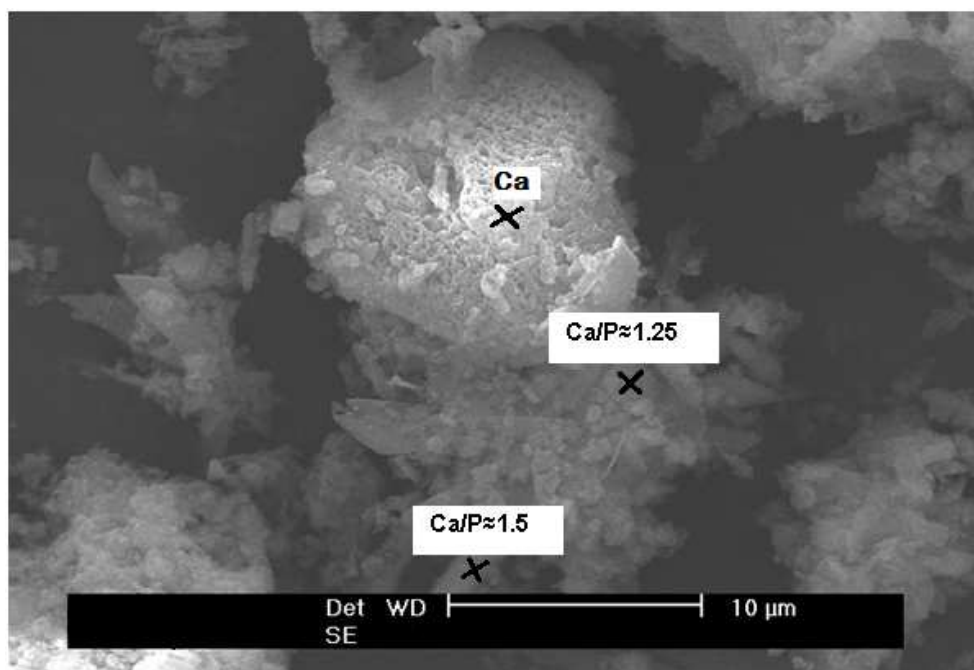


Figure III.21. Particules transformées à 10min.

Les observations microscopiques couplées à l'EDX témoignent que la réaction de synthèse de la Ca-HAp avec des carbonates de calcium se déroule par dissolution progressive des carbonates de calcium. Ces derniers libèrent les ions calciques et conduisent à la précipitation des particules de phosphates de calcium du type monétite et brushite. Ces particules formées au stade précoce de la réaction, à des pH acides, constituent des précurseurs à la formation de la Ca-HAp stœchiométrique et leur composition correspond à la présence de groupes hydrogénophosphates.

Les synthèses avec les résidus calciques provenant des digues de la Crayere et du Decalco se déroulent selon la même chronologie que celle avec les carbonates purs mais avec une difficulté supplémentaire à aboutir au stade Ca-HAp stœchiométrique. Cette difficulté est expliquée par l'interférence des impuretés (principalement les sulfates) et aussi par la granulométrie et la morphologie des particules de carbonates de calcium de départ. Les analyses chimiques choisies pour confirmer ces hypothèses sont la FTIR et la DRX.

II.2. Granulométrie

Au cours du temps, la granulométrie des particules dans les synthèses évolue; cette évolution diffère d'un carbonate à l'autre. Pour les carbonates purs, il est possible de voir 3 stades principaux. Le premier stade est marqué par une diminution brusque de la taille des particules obtenues jusqu'à 60 minutes, suivie d'une étape de stabilisation avec une légère

diminution de la taille des grains. Cette diminution s'accroît ensuite et devient plus rapide dans le dernier stade après 3 heures de réaction (Figure III.22).

Ces stades peuvent être expliqués par la chronologie précédemment proposée et déduite des analyses microscopiques obtenues. Lors d'une première phase, la taille des particules diminue à cause de l'attaque des particules de carbonates par les phosphates. Lorsque l'attaque est avancée, les particules néoformées de phosphates monocalciques se déposent sur les grains érodés. Le chevauchement de ces deux étapes ralentit la diminution de la granulométrie. Dans le stade suivant, il persiste une majorité de particules de phosphates de calcium ce qui conduit à une reprise de la baisse de la taille des particules.

Du point de vue chronologie, ces phases sont similaires pour les trois types de carbonates avec néanmoins une évolution différente.

La synthèse avec les *carbonates crayere* se déroule selon 3 étapes. Elle se distingue par une première étape pendant laquelle la granulométrie croît jusqu'à 60 min. Une courte étape de stabilisation est observée jusqu'à 100 minutes avant que celle-ci entame une diminution monotone.

Par contre, la synthèse avec les *carbonates decalco* se déroule suivant 2 étapes avec une phase d'accroissement de la granulométrie plus longue.

Il est possible d'expliquer le premier stade décelé pour les synthèses à base des résidus calciques par la réactivité des carbonates, plus faible que celle des carbonates de calcium purs. Cette réactivité amoindrie peut provenir de la provenance des carbonates eux-mêmes et/ou de la présence d'impuretés.

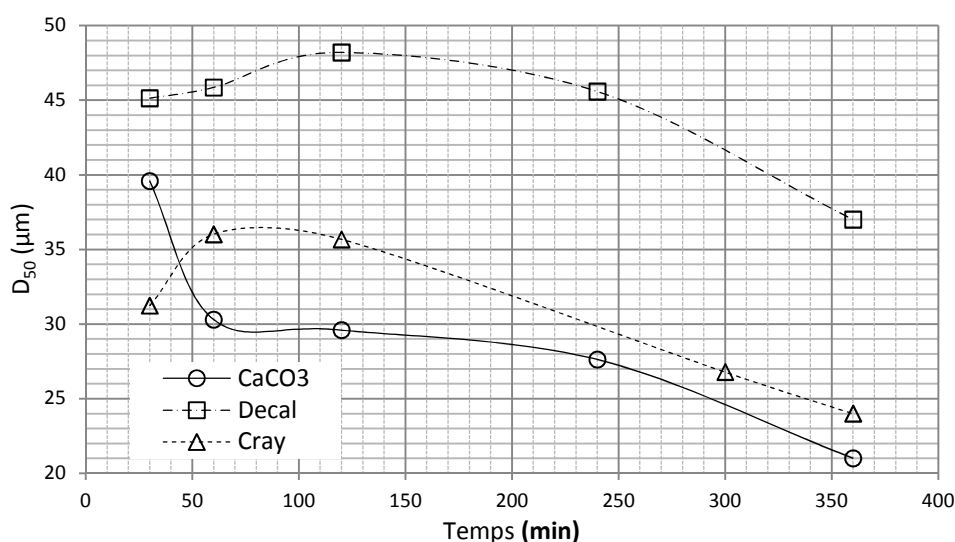


Figure III.22. Evolution granulométrique pendant les synthèses carbonates.

II.3. Analyses Infra Rouge à Transformée de Fourier

Les spectres IR ont été enregistrés sur les poudres lavées et séchées à 105°C sans aucune calcination. Cette étape a été écartée pour ne pas induire de modifications sur l'évolution spontanée de la réaction à température ambiante.

II.3.1. Synthèses à partir des carbonates purs

L'analyse par FTIR des poudres échantillonnées au cours de la synthèse montre une évolution de la composition chimique. En effet, les pics des groupements carbonates (identifiés aux alentours de 1420 cm^{-1} , 871 cm^{-1} et 711 cm^{-1}) diminuent progressivement d'intensité.

Cette disparition est accompagnée par une apparition (dès 10 minutes) d'un pic situé à 1020 cm^{-1} qui correspond aux groupements orthophosphates caractéristiques de la Ca-HAp (Figure III.23).

La vitesse de disparition des pics correspondant aux groupements carbonates est rapide dans le premier quart d'heure de la réaction et ralentie par la suite jusqu'à l'arrêt de la réaction à 5 jours. Cette vitesse de disparition nous renseigne sur le taux de conversion de ces groupements. On note une réaction initialement rapide, suivie par une réaction plus lente qui ne semble pas consommer la totalité du carbonate présent.

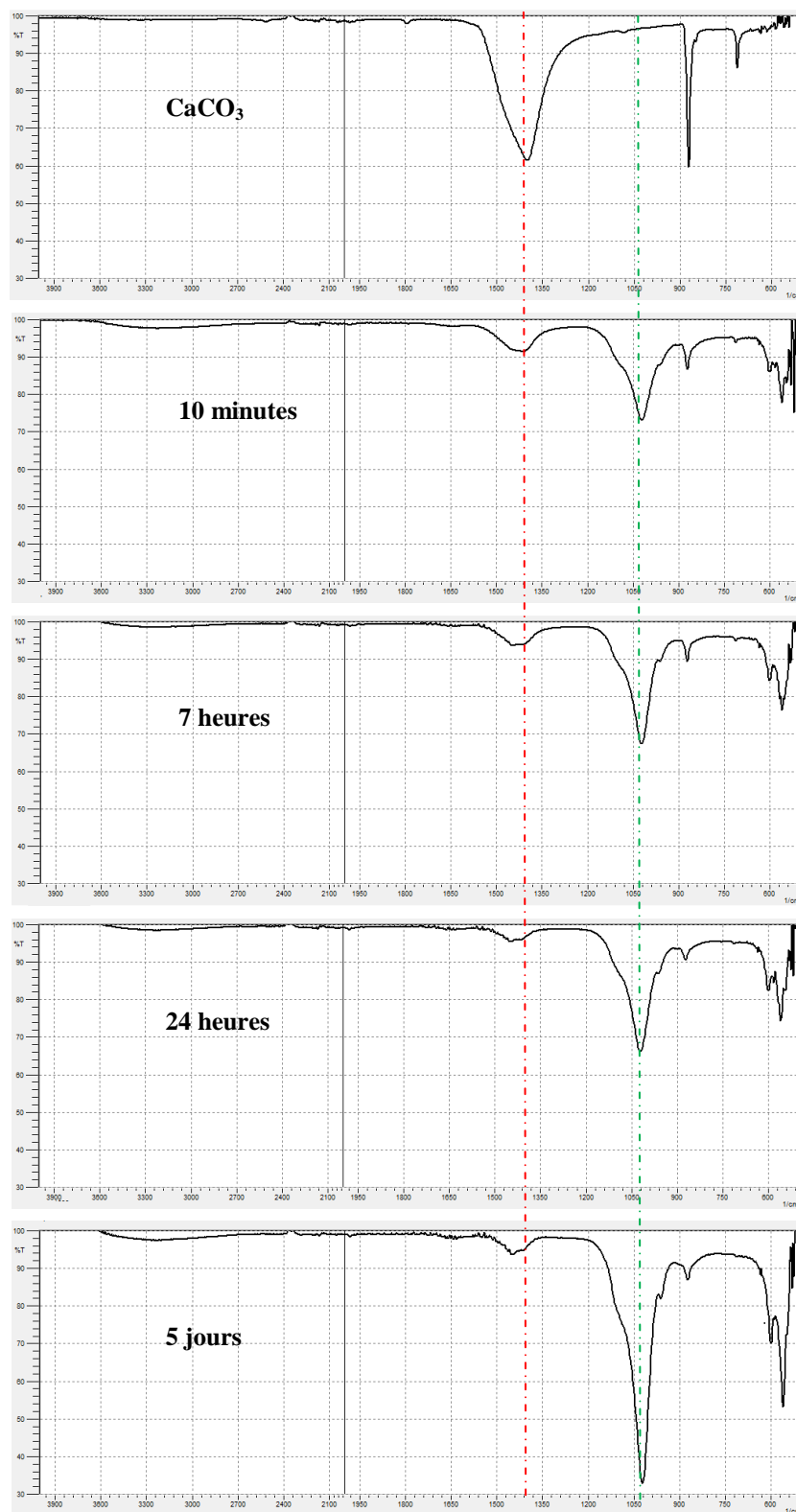


Figure III.23. Evolution des poudres synthétisées pour les carbonates purs.

I.3.2. Synthèses *carbonates crayere*

De même que les poudres synthétisées à base de carbonates de calcium purs, les spectres FTIR des différents stades de la synthèse avec les *carbonates crayere* montrent une diminution de l'intensité des pics correspondant aux carbonates (1420 et 871 et 711cm^{-1}) de manière limitée et avec une vitesse moindre par rapport à la synthèse de carbonates purs (Figure III.24).

Cette évolution se traduit également par l'apparition d'une série de pics autour de 1200 cm^{-1} typiques des groupements hydrogénophosphates.

Les spectres IRTF des apatites synthétisées sont similaires à ceux obtenus par Combes [63] pour les ciments phosphocalciques. Ils sont caractéristiques d'une apatite carbonatée type AB [63].

I.3.3. Synthèses *carbonates decalco*

Les spectres infrarouges montrent une évolution analogue aux deux cas précédents avec des intensités de pics et une disparition moindre des pics des carbonates que dans le cas des carbonates purs. (Figure III.25)

Comme dans le cas des *carbonates crayere*, les pics correspondant aux hydrogénophosphates apparaissent dès 10 minutes de réaction et persistent jusqu'à 5 jours. Une bande d'adsorption de faible intensité apparaît à 1020 cm^{-1} , son intensité reste constante avec le temps.

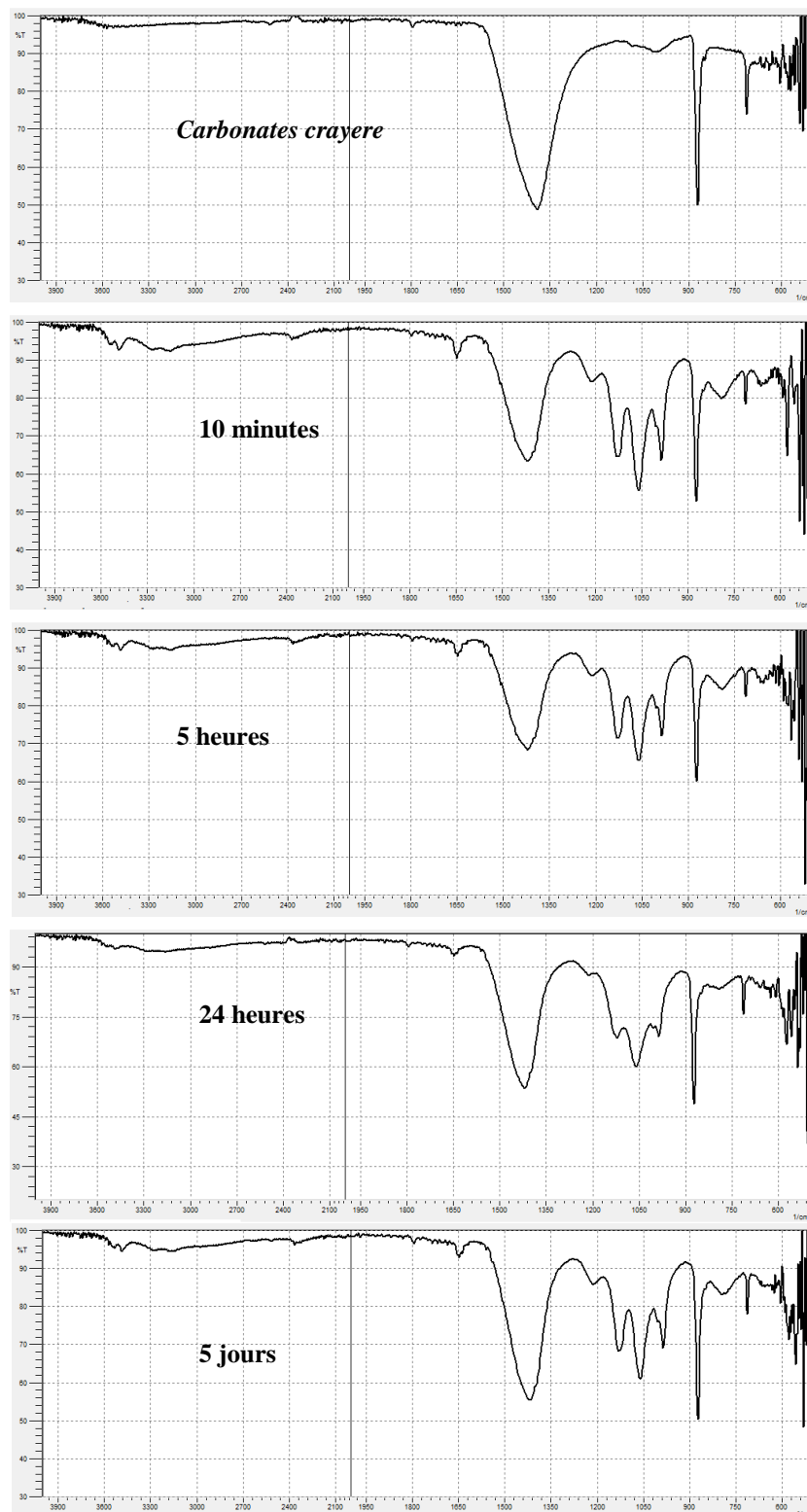


Figure III.24. Evolution des poudres synthétisées à base des *carbonates crayere*

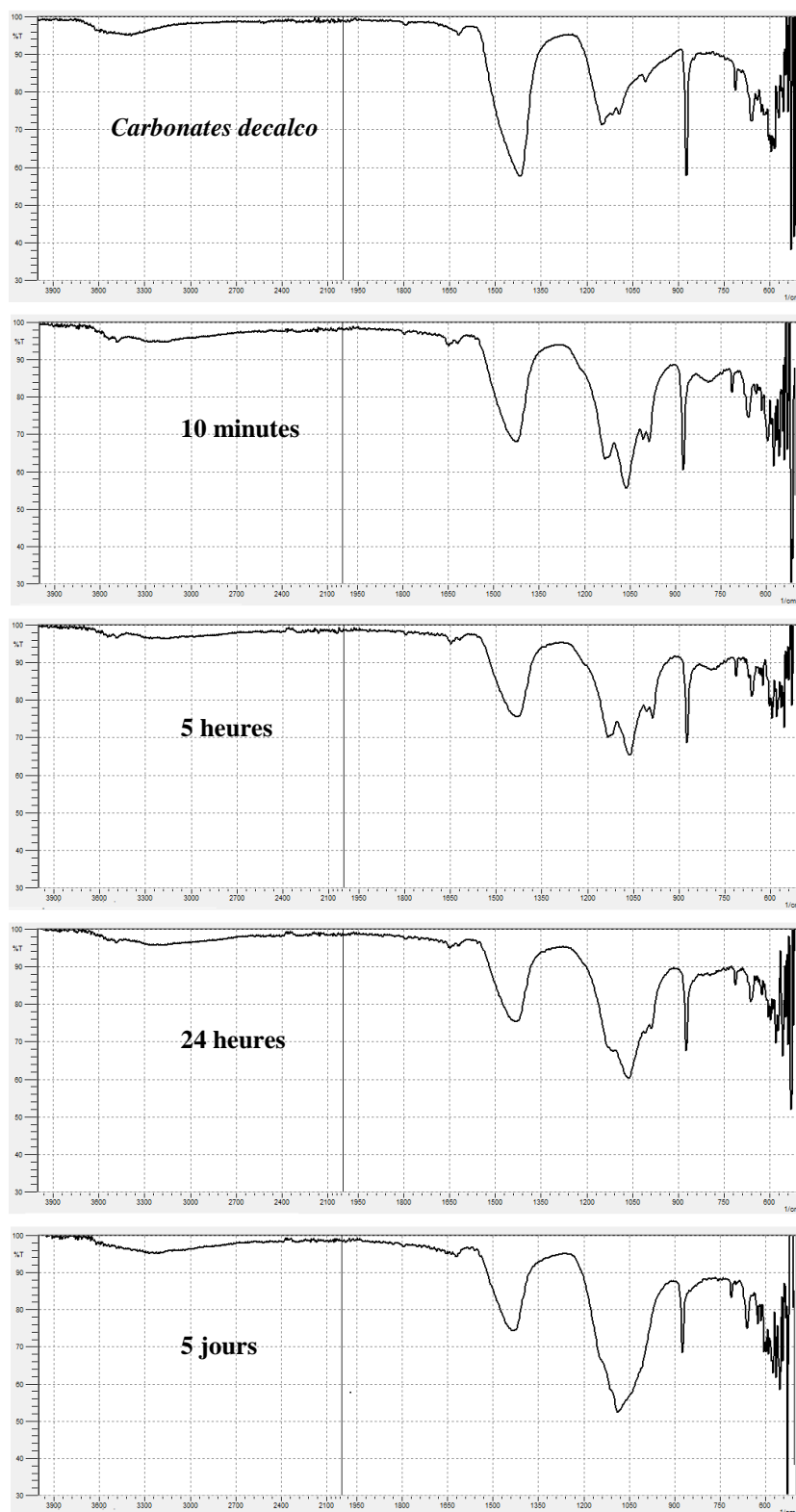


Figure III.25. Evolution des poudres synthétisées à base des *carbonates decalco*.

II.4. Diffraction des Rayons X

Les différentes poudres prélevées dans des synthèses à base de carbonates réalisées à : un pH neutre, un rapport R égal à 3, Ca/P de 1,67, température ambiante et vitesse d'agitation de 350 tours/min. Ces poudres ont été lavées à l'eau déminéralisée et séchées à 105°C avant d'être analysées en DRX.

II.4.1. Synthèses carbonates purs

Les spectres des synthèses à base de carbonates confirment qu'à partir de 10 minutes, une fraction des carbonates est convertie en phosphates de calcium sous forme de Ca-HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – Fiche N° 00-009-0432 dans le Powder Diffraction File 2). Les raies de diffraction X correspondant à la Ca-HAP ($2\theta = 32^\circ$) sont larges, typiques des produits peu cristallins souvent observés dans les synthèses d'apatites à basse température. Leur intensité croît avec le temps inversement à celles des raies de la calcite (Figure III.26).

La phase de phosphates n'est pas constituée uniquement de Ca-HAP, elle comporte également à partir de 10 minutes des phosphates monocalciques. Ils sont identifiées par des raies fines accordées à la monétite (CaHPO_4 - Fiche N° 00-070-0359 dans le Powder Diffraction File 2).

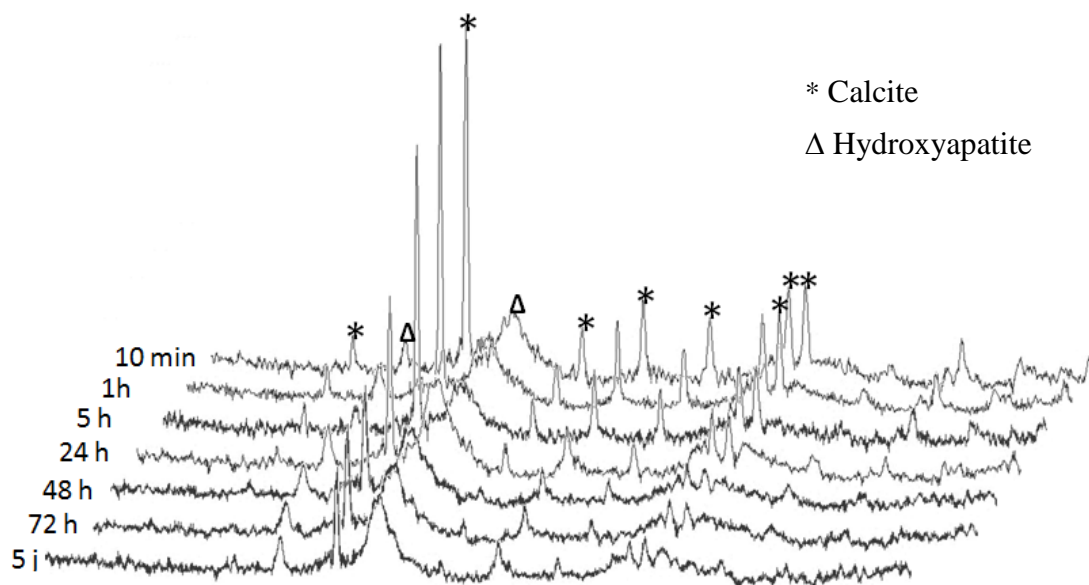


Figure III.26. Evolution des spectres DRX des particules synthétisées avec du CaCO_3 .

Il est possible de distinguer les spectres des poudres calcinées à 1000°C pendant 15 heures dans les figures III.27 - 30. Les figures III.27 et 28 correspondent à des poudres prélevées à 10 minutes du début de la réaction, les spectres sont formés par des raies fines et étroites caractéristiques de particules cristallines. Trois phases cristallines sont identifiées, la première majoritaire correspond au Ca-HAp (Référence 00-009-0432), la deuxième phase correspond à la whitlockite de formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ appelée encore TCP (Référence 00-009-0169). La dernière phase minoritaire est celle de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Référence 00-044-1481).

Les figures III.29 et 30 illustrent les spectres DRX des poudres prélevées à 24 heures. Elles montrent la présence de deux phases cristallines uniquement, celle du Ca-HAp et du TCP.

Les spectres des poudres calcinées présentent certes l'avantage de montrer des raies étroites. Néanmoins, l'évolution vers les produits cristallins identifiés par ces raies a été accélérée par le processus de la calcination. En effet, à 10 minutes de la réaction, la phase majoritaire présente est celle de la calcite (Figure III.26). La quasi-totalité de ces carbonates de calcium se transforment par le chauffage en Ca-HAp ou en TCP.

Cette constatation justifie le choix d'étudier les produits amorphes synthétisés sans les calciner au préalable. Cette méthode permet de retracer les étapes de la transformation des carbonates de calcium en phosphates de calcium à température ambiante.

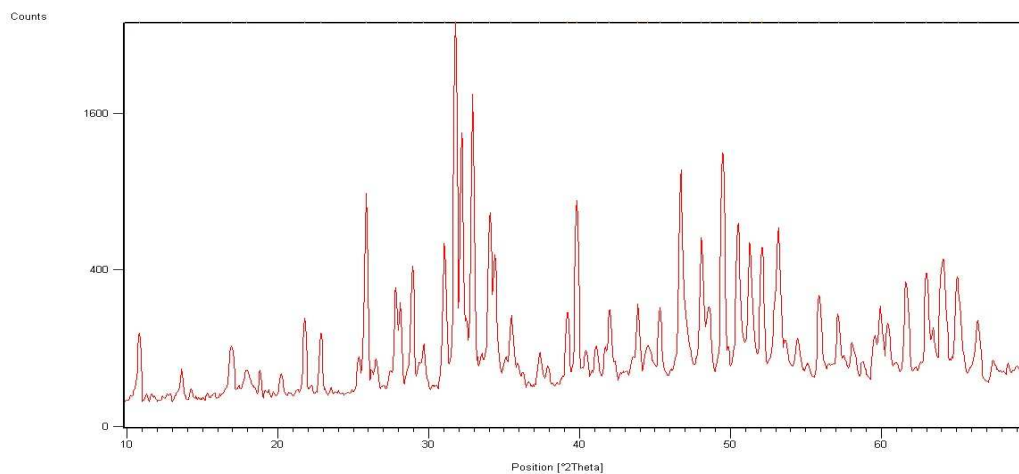


Figure III.27. Spectre DRX des particules de 10 minutes calcinées à 1000°C.

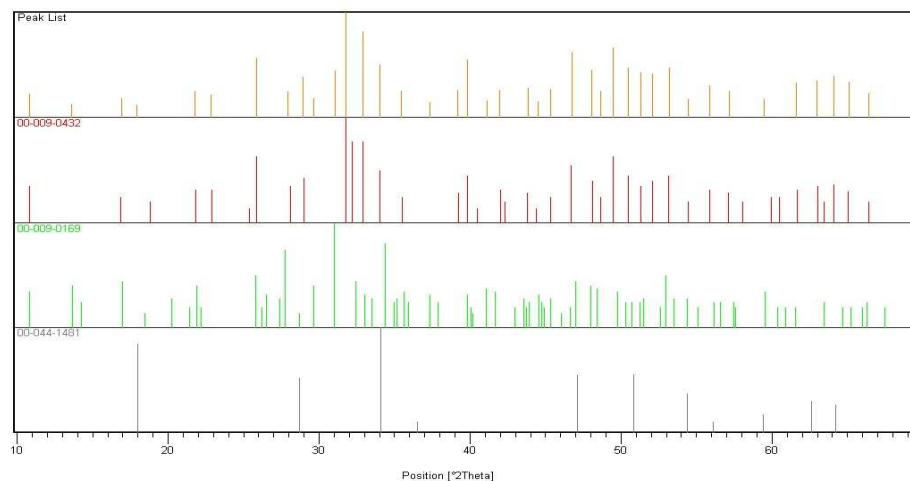


Figure III.28. Identification des phases cristallines dans les particules de 10 minutes calcinées à 1000°C.

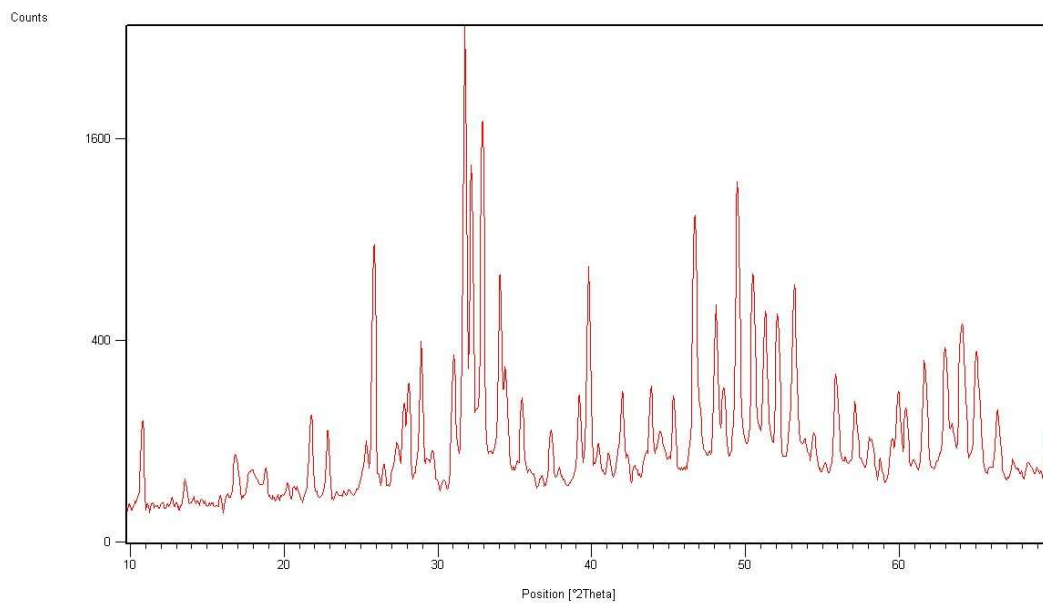


Figure III.29. Spectre des particules de 24h calcinées à 1000°C.

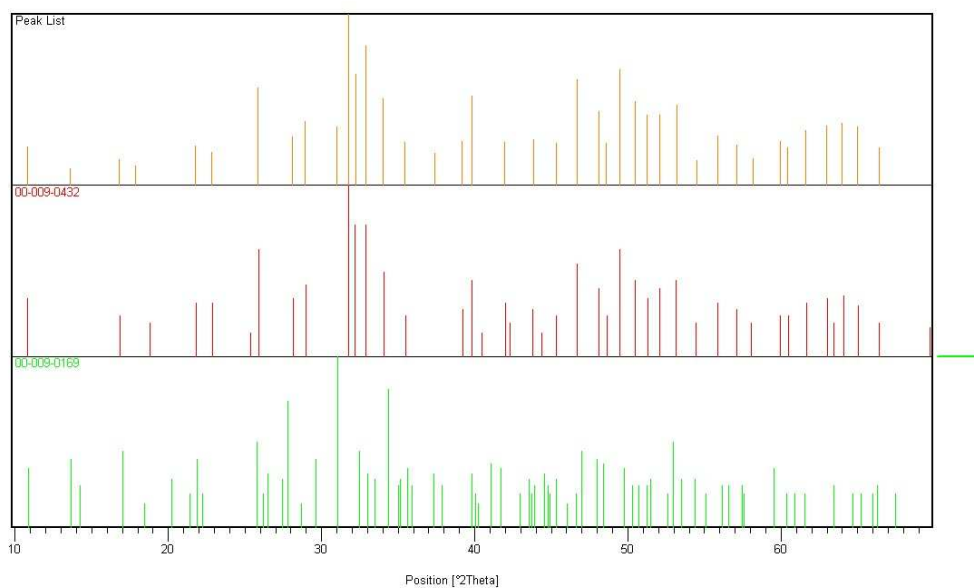


Figure III.30. Identification des phases cristallines dans les particules de 24h calcinées à 1000°C.

II.4.2. Synthèses *carbonates decalco*

L'évolution des poudres synthétisées à partir des *carbonates decalco* se traduit sur les spectres DRX par une diminution progressive et lente de l'intensité des raies de la calcite. (Figure III.31)

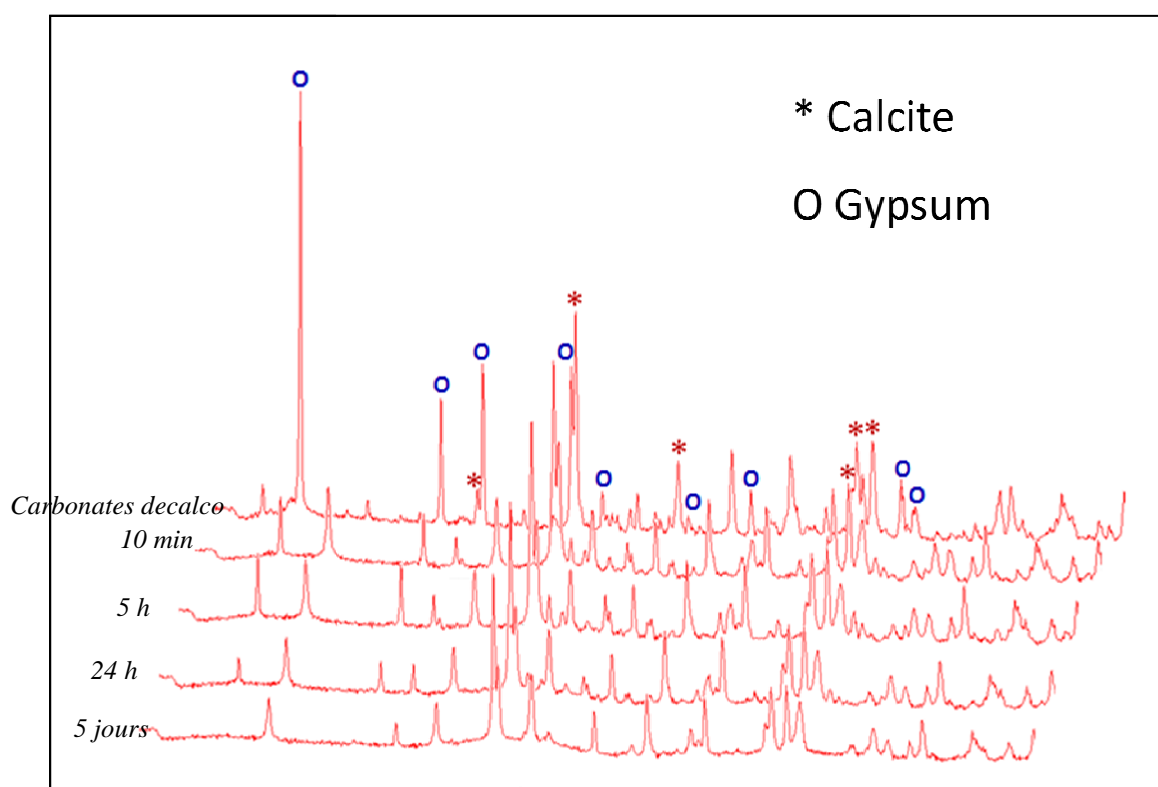


Figure III.31. Evolution des spectres DRX des particules synthétisées avec les *carbonates decalco*.

II.5. Analyse thermique

L'ATG permet de compléter l'analyse et l'identification des produits grâce à leur comportement thermique spécifique. La DSC permet de mesurer les chaleurs des transformations mises en œuvre. Un exemple des courbes ATG et DSC sont traités sur la figure III.32 avec un échantillon de carbonate de calcium pur. Une première perte de masse assez faible de moins de 2% est observée à 200°C. Elle correspond à la déshydratation des carbonates. La deuxième perte de masse, beaucoup plus importante de 42% correspond au phénomène de décarbonatation, elle est amorcée à 600°C. Ce phénomène s'accompagne d'un pic endothermique, le flux de chaleur associé est de 1157 J/g.

Ces analyses ont été réalisées pour les différents échantillons synthétisés à base de carbonates purs et de *carbonates decalco* et *crayere*. Les résultats sont regroupés en fonction du type de carbonates, les figures III.33 - 35 reprennent en particulier les résultats de l'ATG à différents temps de la synthèse.

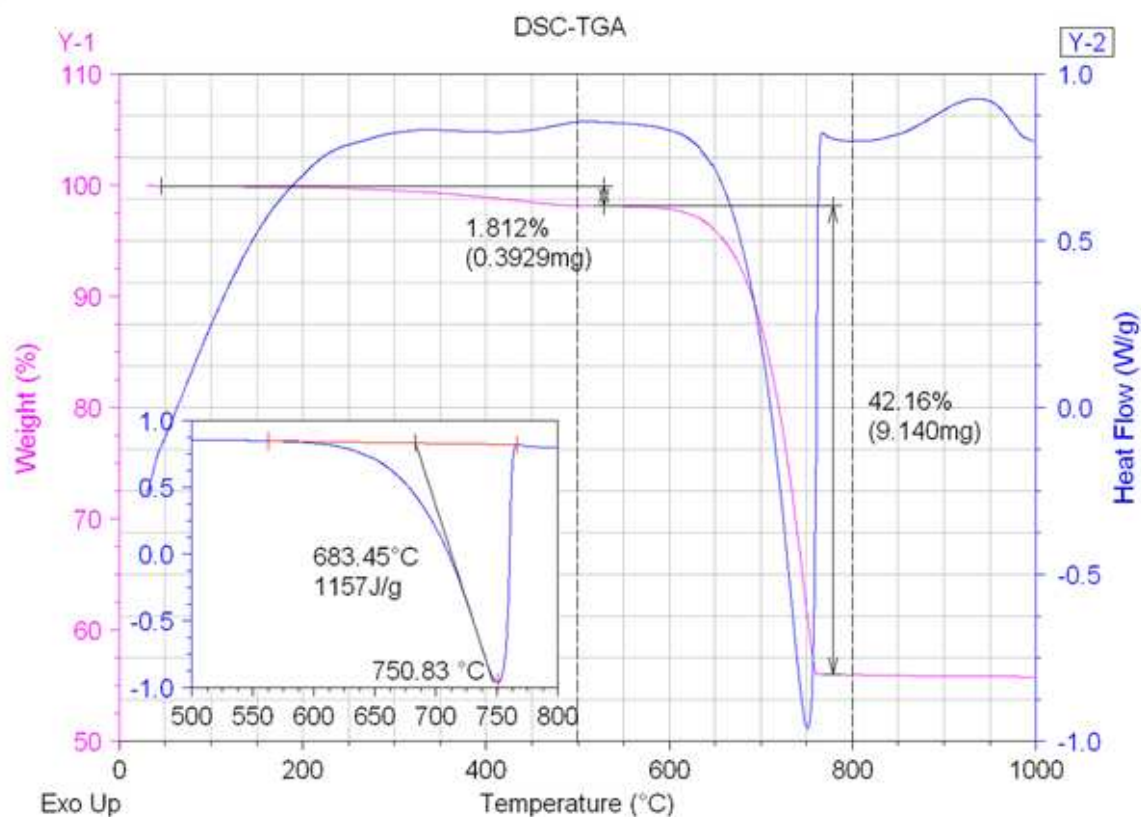


Figure III.32. Analyses thermiques (ATG et DSC) du CaCO_3 .

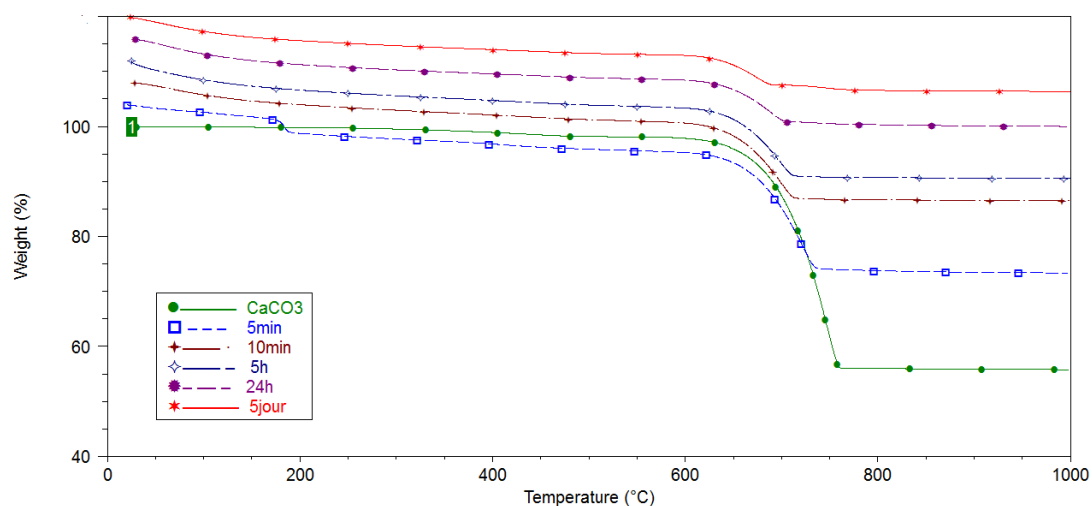


Figure III.33. Evolution des courbes ATG en fonction du temps pour les carbonates purs.

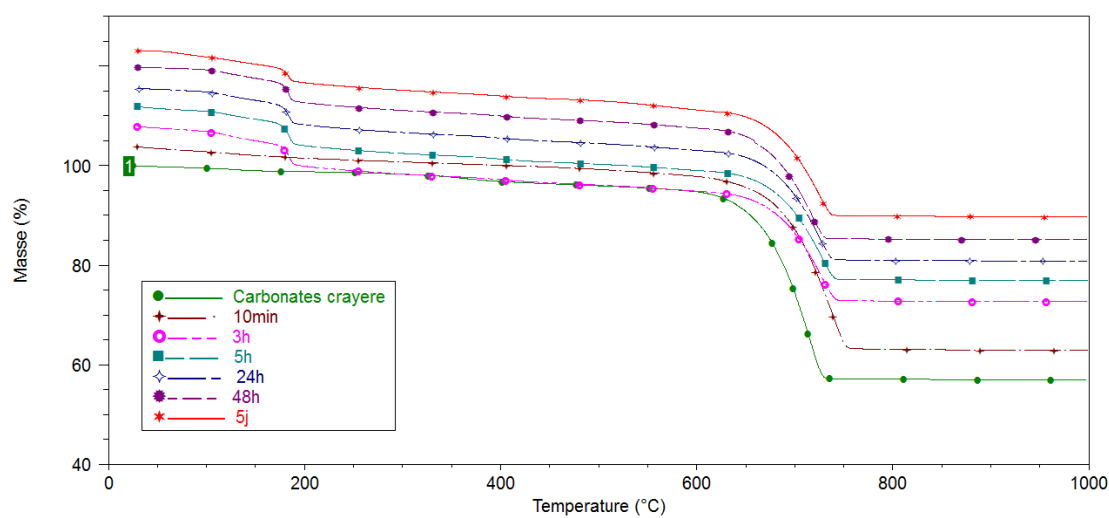


Figure III.34. Evolution des courbes ATG en fonction du temps pour les *carbonates crayere*.

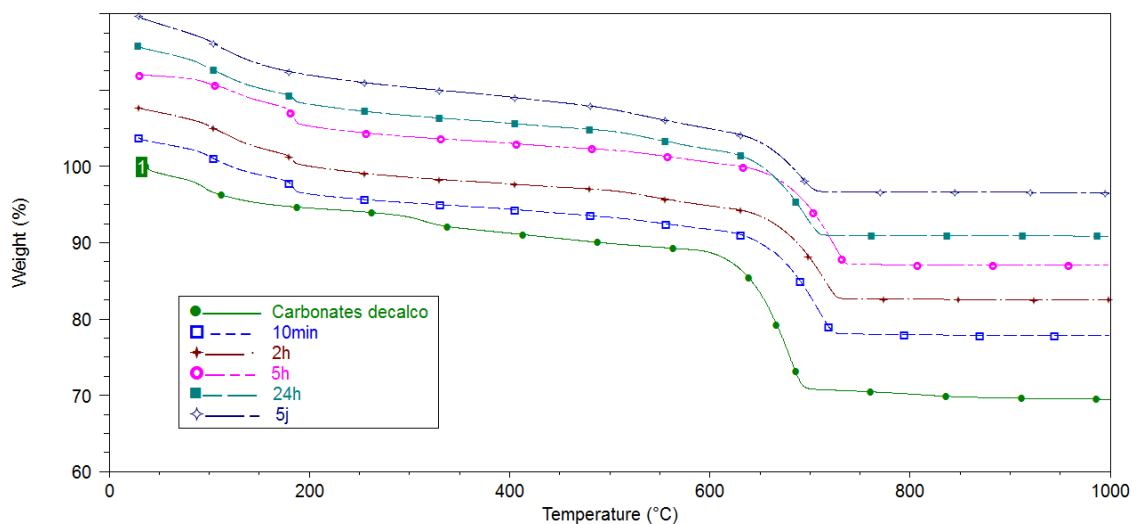


Figure III.35. Evolution des courbes ATG en fonction du temps pour les *carbonates decalco*.

Il a été possible de mettre en évidence que la synthèse de la Ca-HAP à partir de carbonates de calcium se passe selon 3 étapes principales qui sont la dissolution du carbonate, la précipitation de monétite puis sa conversion en Ca-HAP amorphe. Ces étapes correspondent à la stabilité des solides phosphocalciques en fonction de l'évolution du pH de réaction.

Ces 3 étapes se chevauchent du fait qu'elles se déroulent de façon progressive. Elles commencent effectivement par l'attaque de l'acide phosphorique sur les particules de CaCO_3 . Cette attaque dépend fortement de la granulométrie des particules de CaCO_3 initiale et de la vitesse d'agitation. Celle-ci peut jouer un rôle dans l'érosion des particules et aussi dans le décapage et détachement des précipités collés sur les surfaces des réactifs.

De ce fait, certaines particules sont attaquées dans le mélange plus rapidement que d'autres. Les premières particules de phosphates de calcium naissent sur la surface des particules de carbonate de calcium, puis après leur mise en suspension se transformeront progressivement en Ca-HAP au fur et à mesure que l'acide est neutralisé par les ions calciques libérés par décomposition des carbonates. L'acidité globale du mélange réactionnel diminue avec la perte d'acide carbonique lors de l'avancement de la réaction et la précipitation des phosphates.

En fonction du pH du milieu et du rapport Ca/P, la présence de plusieurs particules de phosphates de rapport Ca/P différent a été observée. Les résultats présentés ont démontré que la conversion des carbonates de calcium se fait progressivement. Afin de suivre cette conversion, les mesures par ATG ont permis d'établir une loi cinétique, et la quantification de ces phénomènes.

II.6. Taux de conversion

Les analyses thermiques permettent de cerner le phénomène de décarbonatation et de quantifier la perte de masse due au dégagement de CO_2 . Cette méthode donne la possibilité de remonter au taux de CaCO_3 initial dans le produit analysé. En étudiant l'évolution de ce taux en fonction du temps, il est possible de déduire la disparition du CaCO_3 . Les analyses des poudres synthétisées par MEBE, DRX et IRTF ont montré que le départ des carbonates de calcium marque l'apparition des particules de phosphates de calcium différentes. Il s'agit donc de suivre la décomposition des carbonates et de le relier avec la quantité de phosphates de calcium (phosphates monocalciques, tricalciques ou encore de la Ca-HAP).

La figure III.36 présente l'évolution de ce taux de conversion pour les trois types de carbonates utilisés dans les réactions de synthèse. Les pourcentages retenus sont pondérés par la concentration de CaCO_3 dans chaque type de carbonate.

Les courbes des taux de conversion confirment l'analogie du comportement en fonction du temps des 3 types de carbonates. Ceci étant, les courbes montrent des différences importantes entre les synthèses en fonction de l'origine des carbonates.

Il est possible à l'issue de l'estimation du taux de conversion et de la corrélation avec les résultats obtenus par les différentes techniques de distinguer un temps caractéristique pour l'évolution du taux de conversion correspondant à 30 minutes du début de la réaction. Ainsi deux phases principales ont été identifiées par rapport à ce temps caractéristique. La première phase est caractérisée par une augmentation du taux de conversion. Elle est immédiate et rapide et se déroule pendant les premières minutes. Plus de 75% des carbonates purs ont été convertis en phosphates de calcium, 70% des *carbonates crayere* également à 30 minutes. La seconde phase qui débute dès 30 minutes, est marquée par une conversion continue mais très lente qui aboutit à 90% pour les carbonates purs et stagne à 70% pour les *carbonates crayere* au bout de 5 jours.

Les *carbonates decalco* sont convertis beaucoup moins rapidement avec un taux de conversion final dans les mêmes conditions de moins de 60% au bout de 5 jours. Cette différence, révélée par les autres analyses est due essentiellement à leur teneur élevée en sulfates.

Dans la littérature, le facteur considéré déterminant dans la conversion des carbonates de calcium en présence d'acide phosphorique est le pH. Pour cette raison, un suivi de ce paramètre a été réalisé. La corrélation de l'évolution du taux de conversion avec le pH est présentée sur la figure III.37. Les courbes montrent que le pH dans la réaction varie de 4,5 à 9 durant les 5 jours de synthèse et le taux de conversion des carbonates évolue de 20 à 90%.

La première phase de la synthèse correspond aux 30 premières minutes de la réaction, elle est caractérisée par une évolution rapide du taux de conversion (de 20 à 70%) et par un pH inférieur à 7,2, c'est-à-dire que le milieu réactionnel est neutre. Au-delà de cette valeur de pH acide, la conversion est ralentie, elle varie de 76 à 90% avec des pH qui varient entre 7,2 et 9. Ainsi la conversion des carbonates de calcium est liée à l'acidité du milieu réactionnel. Les étapes décrites ci-dessus correspondent à une réaction qui se déroule à température ambiante inférieure à 25°C.

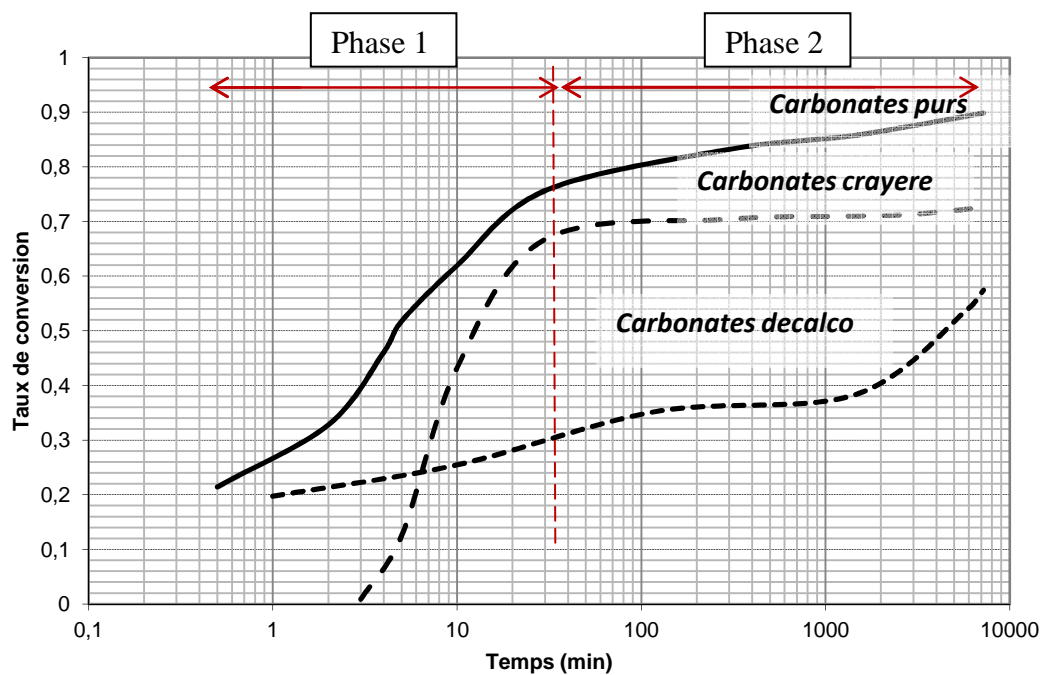


Figure III.36. Taux de conversion des différents carbonates de calcium en fonction du temps.

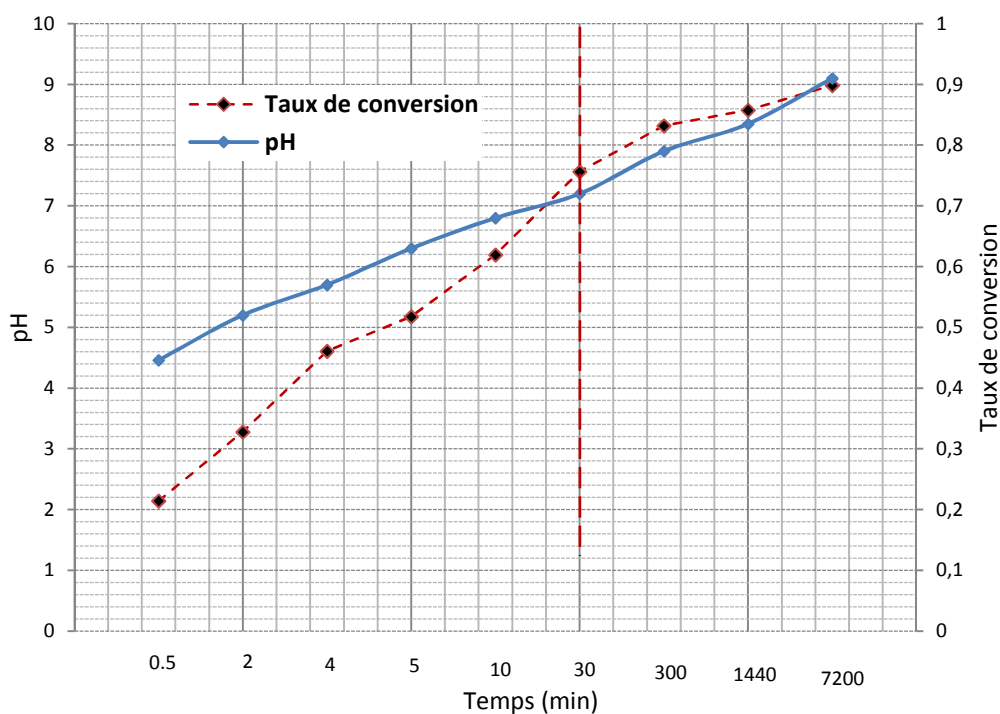


Figure III.37. Taux de conversion en fonction du pH dans les synthèses à base de carbonates purs.

III. Influence des paramètres expérimentaux

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux a été réalisée par une série d'expérimentations décrites dans le chapitre II. Les mêmes techniques de caractérisation chimique et thermique ont été utilisées pour évaluer l'impact de chacun des paramètres. Dans ce qui suit, les résultats de cette étude sont présentés, il s'agit de l'évolution du taux de conversion en fonction de ces paramètres.

III.1. Influence de la dilution

La figure III.37 illustre l'évolution du taux de conversion en fonction du temps pour différents rapports Liquide/Solide entre 1,5 à 10.

En fonction du rapport Liquide/Solide, deux vitesses de conversion ont été révélées. Pour des rapports compris entre 1,5 et 3, la conversion du CaCO_3 est rapide et se déroule selon la chronologie décrite auparavant avec plus de 75% de conversion à 30 minutes. Le taux de conversion est très faible et nettement inférieur pour des rapports L/S variant entre 5 et 10. Au bout de 30 minutes, la conversion atteint à peine 30% et même après 5 jours d'agitation elle n'est que de 65% (Figure III.38).

Le rapport L/S influe sur la conversion par le rôle que joue le solvant (eau) dans la dispersion des particules de carbonates de calcium, cette dispersion favorise le contact entre particules de CaCO_3 et les ions de phosphates en solution. Cependant, des particules trop dispersées dans le milieu sont moins sujettes à la réaction avec les phosphates, de ce fait, le rendement de la réaction est ralenti de manière importante.

De plus, la quantité d'eau détient une importance accrue justifiée par l'impact de l'eau sur la viscosité des fluides obtenus. Cet aspect sera abordé dans le chapitre IV.

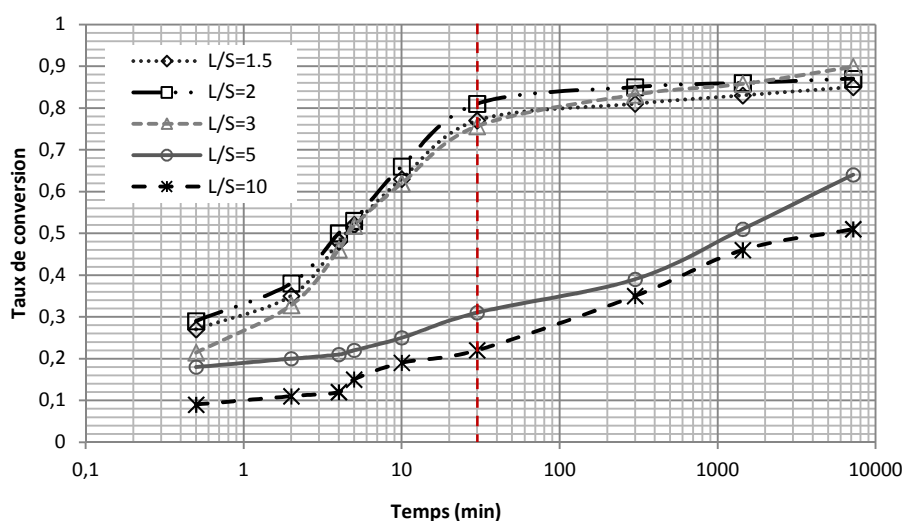


Figure III.38. Influence du paramètre Liquide/Solide sur le taux de conversion du CaCO_3 pur.

III.2. Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur la réaction de phosphatation a été réalisée dans le but d'optimiser cette synthèse au laboratoire. Trois températures sont considérées : 25, 60 et 80°C. La figure III.39 illustre les courbes d'évolution du taux de conversion dans le temps pour des synthèses réalisées à ces trois températures.

L'augmentation de la température permet d'atteindre une conversion quasi-complète des carbonates de calcium purs au bout d'environ 16 heures de réaction avec un gain de près de 15% en passant de 25 à 80°C.

Il est à rappeler qu'à 25°C, pendant la première phase de conversion, 75% des carbonates de calcium ont été convertis. Le chauffage, jusqu'à 80°C, permet de faire une augmentation estimée à environ 10%. Cette augmentation permet de conclure que la température n'est pas le paramètre le plus déterminant dans la première phase de la synthèse pour les carbonates de calcium purs. Le gain réalisé en augmentant la température intervient notablement dans la deuxième phase de la réaction.

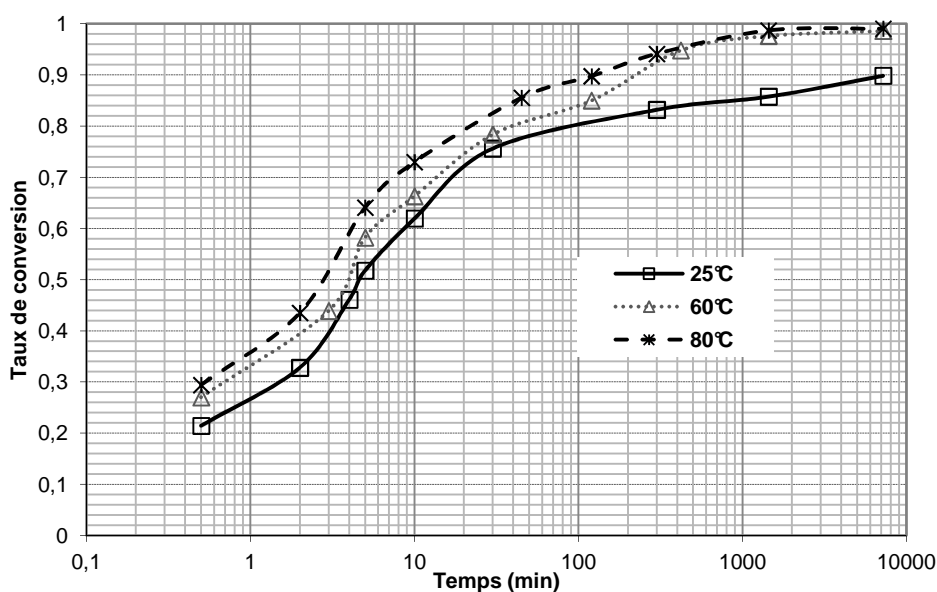


Figure III.39. Influence de la température pour les synthèses carbonates de calcium purs.

L'influence de la température sur les taux de conversion des *carbonates decalco* et *crayere* est illustrée dans la figure III.40. Le taux de conversion à 60°C évolue de façon comparable à celui à température ambiante, l'identification des deux phases de conversion décrites avec les carbonates de calcium purs est retrouvée.

L'influence de la température de réaction est donc plus notable sur les synthèses à base des *carbonates crayere* et des *carbonates decalco*. Elle permet pour le premier type de carbonates d'améliorer de 10% la conversion dans les premières minutes. Son impact est plus sensible avec le temps avec plus de 20% d'augmentation dès 5 heures.

La conversion des *carbonates decalco* est nettement meilleure en passant de 25 à 60°C avec plus de 40% d'amélioration (Figure III.41). Ce facteur constitue donc une alternative intéressante à l'échelle industrielle pour l'exploitation des résidus *decalco* dans la fabrication de gels phosphocalciques. Il sera intéressant d'effectuer une étude des coûts résultant du chauffage.

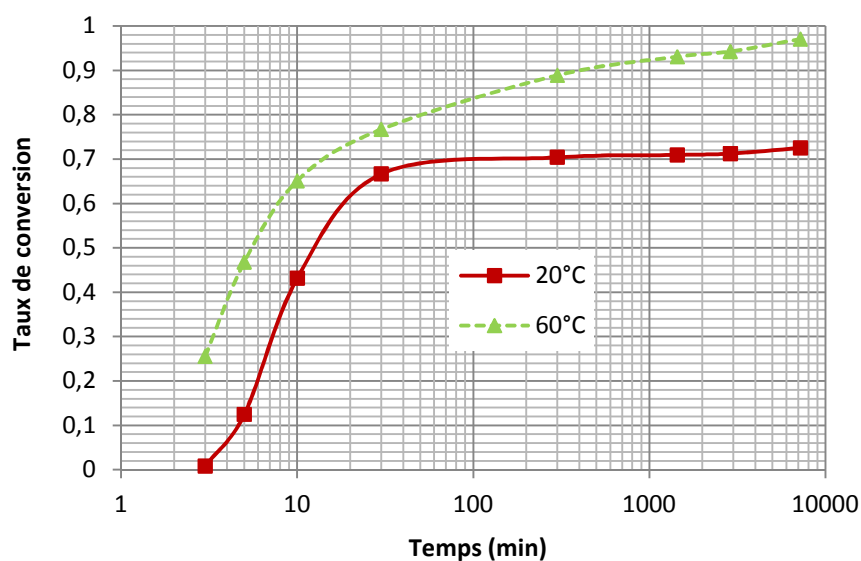


Figure III.40. Influence de la température sur la conversion des *carbonates crayere*.

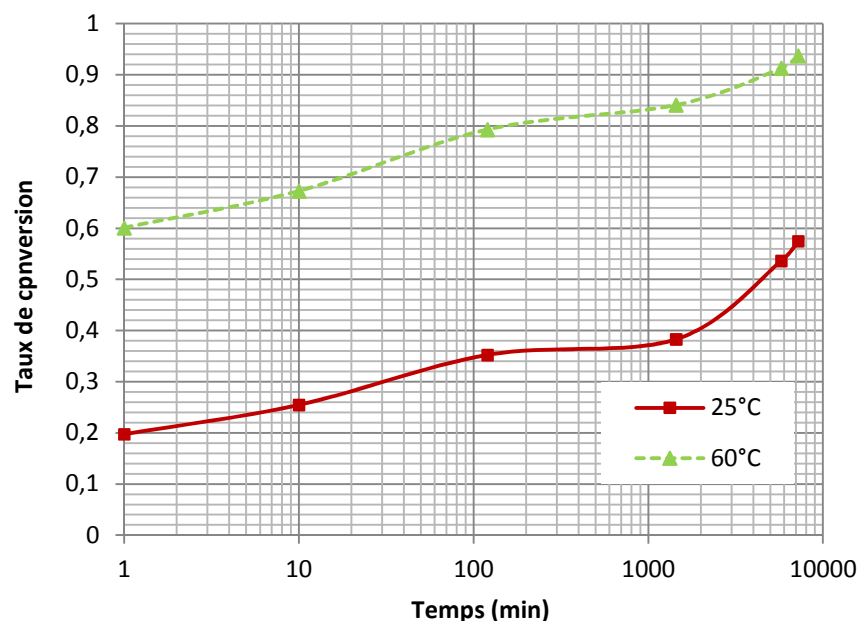


Figure III.41. Influence de la température sur la conversion des carbonates decalco.

III.3. Influence du rapport Ca/P

La concentration des réactifs au départ de la réaction a été étudiée pour les 3 types de carbonates. La figure III.42 traduit la variation dans le temps du taux de conversion des carbonates pour les rapports de Ca/P : 1,5 ; 1,67 et 1,8.

La variation des rapports Ca/P dans une gamme relativement étroite (entre 1,5 et 1,8) démontre qu'il existe peu de différence entre le rendement à 1,5 et 1,67 pendant les premières heures. Cette différence ne se ressent qu'à partir de 16 heures de réaction en raison certainement de l'épuisement du calcium. En augmentant le Ca/P à 1,8, le taux de conversion diminue de 10% environ. Ceci correspond naturellement à l'excès de carbonate par rapport à la réaction stœchiométrique.

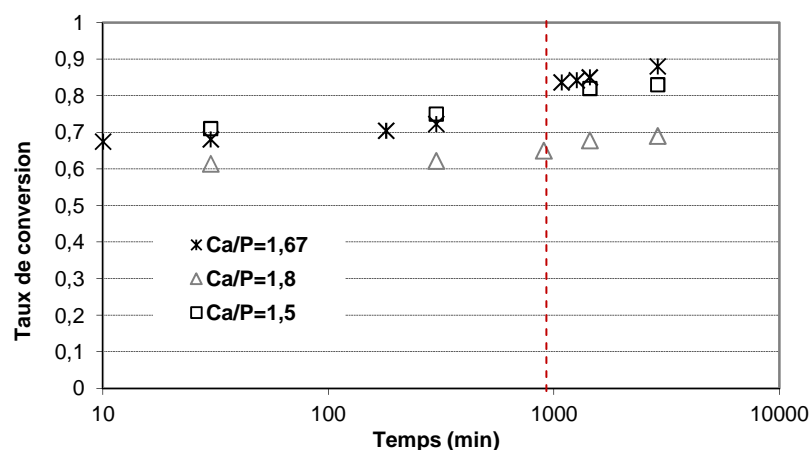


Figure III.42. Influence du Ca/P sur le taux de conversion des carbonates.

III.4. Influence de la vitesse d'agitation

Pour étudier cette influence, trois vitesses d'agitation sont considérées : 300, 400 et 600 tours/min. L'évolution du taux de conversion des carbonates pour les trois vitesses est présentée sur la figure III.43.

Ces courbes révèlent que la vitesse d'agitation améliore le taux de conversion des carbonates de 15% en passant de 300 à 600 tours/min. Ceci étant, l'augmentation de la vitesse de cisaillement peut conduire à la destruction des particules de gel phosphocalcique en raison des contraintes mécaniques et hydrodynamiques ce qui affecte la stabilité du gel, ce paramètre est donc à manier avec précaution.

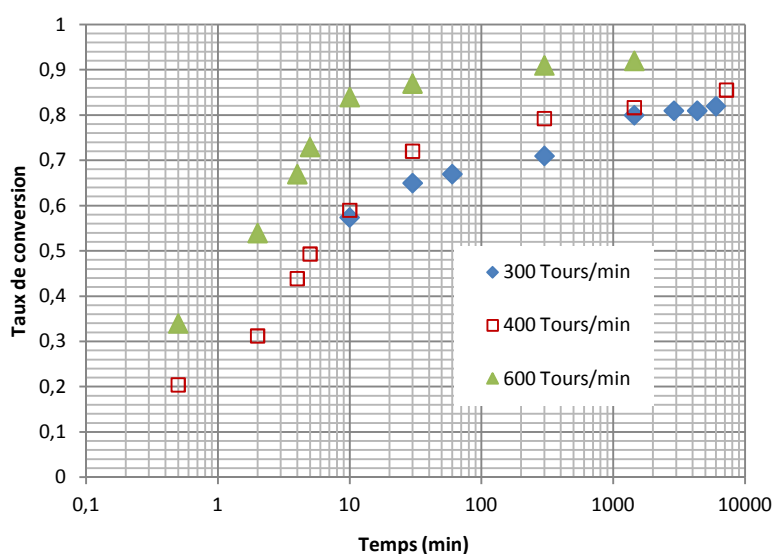


Figure III.43. Influence de la vitesse d'agitation sur le taux de conversion des carbonates.

La réaction est initialement rapide puis ralentit progressivement. Ceci correspond principalement à la stabilité du carbonate de calcium utilisé comme réactif : l'étape déterminante sur le plan cinétique est la dissolution du carbonate de calcium car il est connu que les orthophosphates de calcium précipitent rapidement dès la mise en contact d'ions calciques et orthophosphates.

Sachant que le carbonate de calcium est instable en milieu acide, ceci explique la rapidité de la conversion en début de réaction où le pH initial est acide (pH = 4). L'acidité du milieu réactionnel diminue suite à la consommation de l'acide phosphorique par les réactifs et au dégagement de l'acide carbonique formé. Cette diminution de l'acidité est à l'origine du ralentissement de la conversion lorsque la réaction avance

Le bilan au niveau des anions et de l'acide s'écrit comme suit :



Ainsi, même en absence de base ajoutée, le pH augmente car l'acide phosphorique est remplacé par l'acide carbonique qui est éliminé du milieu réactionnel par dégazage.

Chapitre IV

**Caractérisation
Rhéologique
des Gels Phosphocalciques**

L'utilisation des phosphates de calcium et particulièrement du Ca-HAp est connue dans plusieurs domaines. Ce biomatériau est utilisé le plus fréquemment sous forme de particules solides séchées. Toutefois, certains domaines tels que la médecine dentaire ou encore l'orthopédie requièrent l'utilisation du Ca-HAp sous forme de suspensions avec des propriétés d'écoulement et de résistance mécanique spécifiques. Pour cette raison, plusieurs études dans ce domaine ont proposé l'incorporation dans la poudre du Ca-HAp d'additifs constitués principalement de matrices formées par de longues chaînes de polymères telles que l'hydroxypropyl-méthylcellulose [64,65] ou encore le polyéthylène [66]. Les additifs peuvent également être sous forme de floculants.

Pour des applications environnementales, les suspensions et plus particulièrement les gels peuvent acquérir un intérêt notable lors de la mise en œuvre. En effet, ils peuvent être facilement transportés et utilisés, dans différentes configurations telles que la pulvérisation ou encore les dispersions. En particulier, il devient possible de doser des réactifs phosphocalciques par pompage liquide en évitant la manipulation et dispersion de poudres fines. Pour favoriser l'utilisation des gels phosphocalciques, il est tout d'abord nécessaire de maîtriser leurs propriétés d'écoulement et plus généralement leurs propriétés rhéologiques.

Ce chapitre s'intéresse donc à l'étude rhéologique des gels synthétisés à base de carbonates de calcium. Les gels étudiés sont prélevés directement des synthèses réalisées. Cet état de gélification est atteint plus ou moins rapidement en fonction des matières premières et des conditions choisies pour la synthèse (pH, température, vitesse d'agitation...).

Les propriétés rhéologiques étudiées dans ce chapitre sont reliées à l'écoulement du gel ainsi qu'à sa tenue en fonction du temps et des contraintes qui peuvent lui être appliquées. Les méthodes mises en œuvre pour réaliser cette étude comprennent des mesures rhéologiques en régime transitoire et en régime dynamique. Les résultats de cette étude sont présentés dans ce chapitre pour les différents gels synthétisés et en fonction des différents paramètres considérés.

I. Formation des gels phosphocalciques

Les synthèses de gel ont été préparées à partir de nitrates de calcium, de chlorure de calcium et de carbonates de calcium, dans le but de mieux comprendre le comportement de ces gels phosphocalciques. La caractérisation présentée dans ce chapitre concerne principalement les gels synthétisés à partir de carbonates purs, *carbonates decalco* et *carbonates crayere*. Cette caractérisation a été réalisée tout d'abord en fonction du temps pour comprendre les étapes par lesquelles passent les suspensions de phosphates avant d'atteindre le stade d'un gel phosphocalcique. Les synthèses sont maintenues en agitation pendant 5 jours, après quoi les gels phosphocalciques sont stockés dans des flacons. Ces gels stockés sont par la suite repris pour être caractérisés pour déterminer l'influence du mûrissement sur leurs propriétés rhéologiques.

I.1. Caractérisation à partir des carbonates de calcium purs

Comme pour la caractérisation physico-chimique et thermique, les synthèses à base de carbonates de calcium purs ont été utilisées comme référence pour comprendre le processus de formation et d'évolution du gel au cours du temps avant de comparer ce processus aux synthèses à partir des carbonates résiduels.

La caractérisation des fluides synthétisés à partir des carbonates de calcium purs a été réalisée tout d'abord en mesurant leurs viscosités en fonction du temps. Pour tenir compte de l'élasticité de ces fluides, les mesures les plus adéquates sont celles des modules de restauration et de perte, obtenues en mode oscillatoire.

I.1.1. Mesures de la viscosité et de la contrainte de cisaillement

La figure IV.1 représente une courbe reliant les contraintes de cisaillement mesurées au gradient de vitesse pour un échantillon prélevé à 30 minutes dans une synthèse à partir de carbonates de calcium. Cette synthèse est réalisée à partir de carbonates de calcium purs à température ambiante avec Ca/P égal à 1,67 et avec un rapport Liquide/solide égal à 3.

Cette courbe montre que la variation des contraintes de cisaillement est proportionnelle au gradient de vitesse. En effet, ces contraintes évoluent quasi linéairement avec la vitesse. Cette évolution peut être corrélée par l'équation :

$$\tau = 0,0036 \dot{\gamma}^{0,97} \quad \text{Equation 1}$$

Cette dernière suit une loi de puissance qui peut être comparée à la loi rhéologique exprimée dans l'équation 2. Ainsi le fluide présente un caractère rhéofluidifiant.

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n \quad \text{Equation 2}$$

- la contrainte seuil $\tau_0 \approx 0$
- la viscosité du fluide η égale à 0,0036 Pa.s
- l'indice de consistance (n) inférieur à 1.

L'évolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse est présentée dans la figure IV.2. Celle-ci permet de constater que la viscosité diminue avec le gradient de vitesse. En fonction de la vitesse du cisaillement, cette diminution se fait en deux étapes. La première rapide jusqu'à 3 s^{-1} avec une viscosité de 0,03 Pa.s, suivie d'une seconde où la diminution est ralentie pour atteindre 0,0036 Pa.s à grande vitesse de cisaillement.

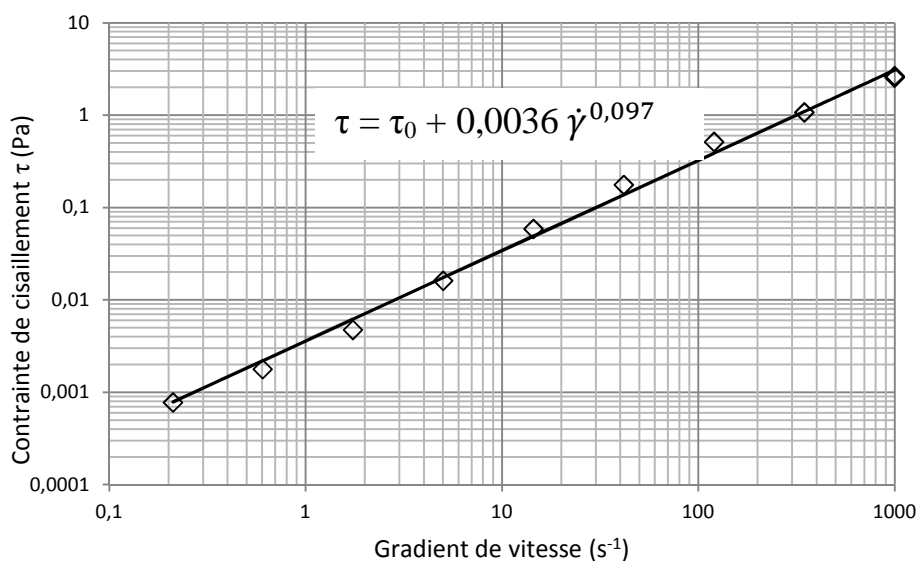


Figure IV.1. Rhéogramme d'une suspension de phosphates à 30min (points).

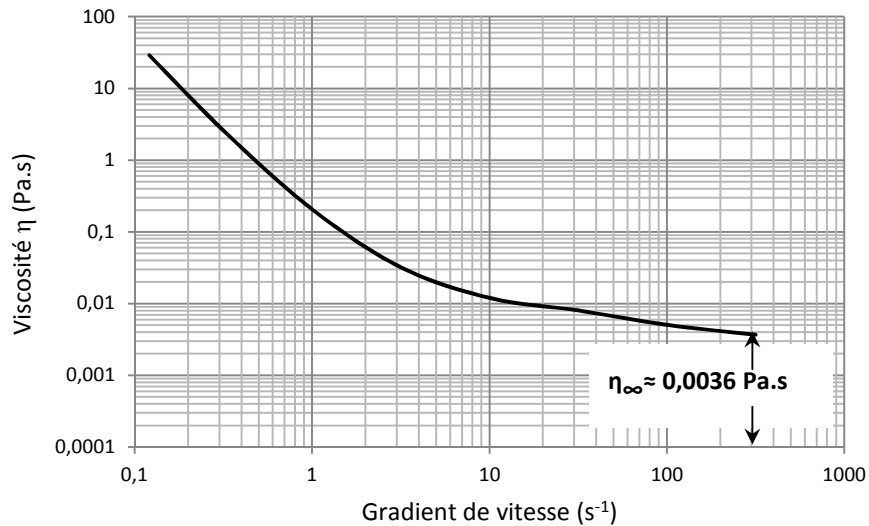


Figure IV.2. Courbe d'écoulement d'une suspension à 30min.

La figure IV.3 montre la courbe d'évolution des contraintes de cisaillement en fonction du gradient de vitesse pour une suspension de phosphates prélevée au bout de 1h30min du début de la réaction. Les contraintes présentent une augmentation quasi-linéaire en fonction du gradient de vitesse à partir de 3 s⁻¹. Pour des valeurs de gradients inférieures à 3 s⁻¹, il est possible de définir une contrainte seuil τ_0 qui vaut 0,001 Pa correspondant à un gradient de 1 s⁻¹ et une étape de transition dans l'intervalle de gradient de vitesse allant de 1 à 3 s⁻¹. Considérons la partie linéaire de la courbe, sa pente représente la viscosité finale selon la loi de puissance, elle est de l'ordre de 0,005 Pa.s.

Ainsi, le fluide synthétisé au bout d'1h30min est identifié comme un fluide de viscoélastique, qui au-delà du seuil d'écoulement, possède un comportement newtonien.

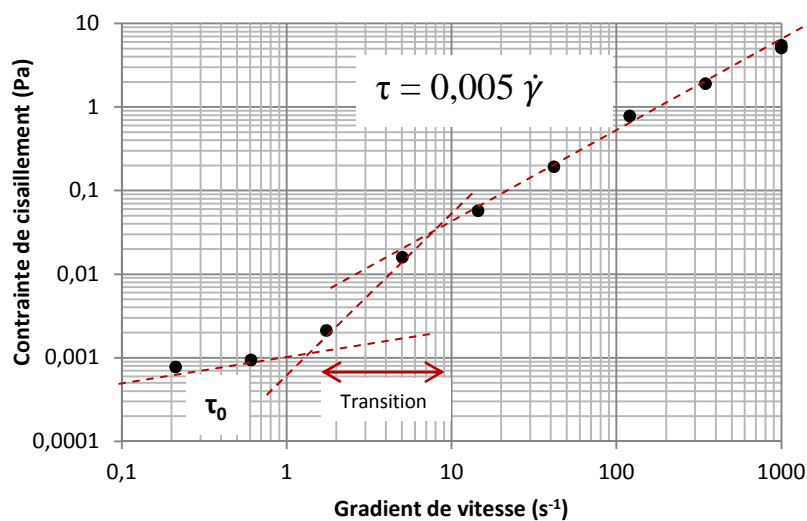


Figure IV.3. Rhéogramme d'une suspension de phosphates à 1h30min (points).

La comparaison des suspensions au cours du temps confirme l'apparition de cette contrainte seuil ainsi que son augmentation progressive notamment après 16h. En effet, elle passe d'une valeur relativement faible inférieure à 0,001 Pa à 1h30min à plus de 3Pa à 16h. Cette évolution des contraintes de cisaillement s'accompagne d'une augmentation de la viscosité des suspensions de phosphates qui atteint plus de 0,02 Pa.s à 16 h du début de la réaction (Figures IV.4 et 5).

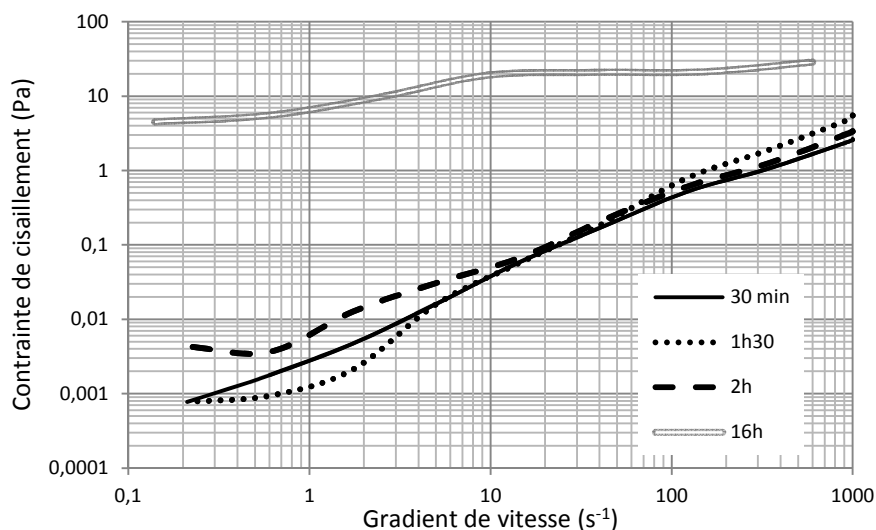


Figure IV.4. Rhéogramme des fluides prélevés à différents stades des synthèses.

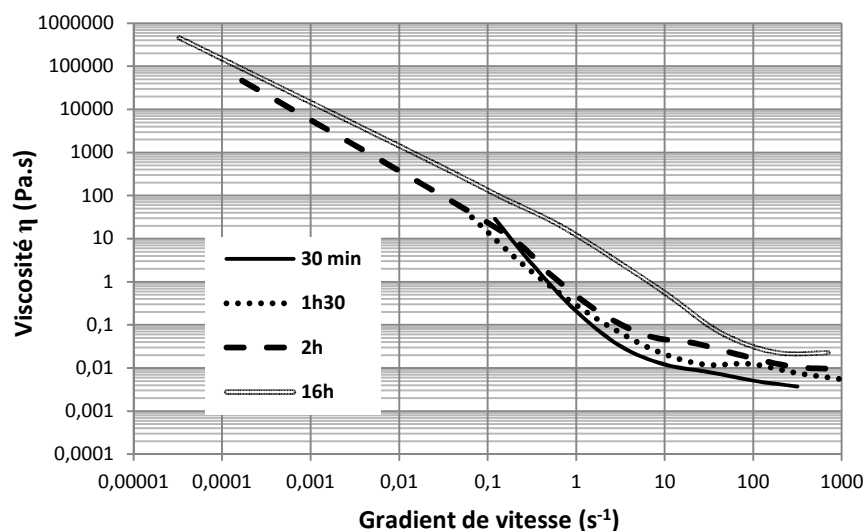


Figure IV.5. Evolution de la viscosité au cours de la synthèse.

De ce qui précède, il est possible de conclure que les suspensions de phosphates deviennent de plus en plus visqueuses au cours du temps, ce phénomène provient de l'augmentation de la fraction solide avec la formation des néoparticules de phosphates de calcium et leur croissance. L'augmentation de la contrainte seuil est également reliée aux particules de phosphates de calcium et leur arrangement progressif dans le temps en une structure plus stable et plus résistante qui requiert plus de forces pour être mise en écoulement.

I.1.2. Modèles de Cross et de Hershel-Burkely

Afin de simplifier l'étude rhéologique des suspensions de phosphates, certaines équations ont pu être testées pour retracer les données expérimentales.

a. Equation de Cross

L'équation de Cross, connue depuis 1965, se base sur l'hypothèse qu'un flux pseudoplastique est associé à la formation et à la rupture de liens structuraux [67]. Cette équation est utilisée pour de larges gammes de fluides pseudoplastiques allant des suspensions jusqu'aux solutions claires (fraction solide très faible). Cette équation tient compte des viscosités à des gradients de vitesse très faibles et très élevées, respectivement η_0 et η_∞ .

Cette équation s'écrit sous la forme suivante :

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (C \dot{\gamma})^n}$$

Où : η : viscosité (Pa.s),

η_∞ : viscosité à très haut gradient de vitesse (Pa.s) ,

η_0 : viscosité à très faible gradient de vitesse (Pa.s) ,

$\dot{\gamma}$: gradient de vitesse (s^{-1}) ,

C : constante (-),

n : indice de consistance (-).

L'estimation paramétrique des constantes C et m de l'équation de Cross a été effectuée par les données expérimentales sur la base des constantes empiriques k et m. Ces constantes ont été fixées au départ aléatoirement. Des calculs itératifs, lancés sur un solveur, permettent de minimiser l'erreur quadratique entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées en faisant varier C et m dans des gammes qui ont été fixées au préalable. Ces itérations

permettent de déterminer les valeurs optimales de ces deux variables pour une meilleure estimation.

En utilisant cette méthode, il a été possible de calculer la viscosité à partir de l'équation de Cross pour différentes suspensions de phosphates de calcium en fonction du temps. Les valeurs calculées montrent une bonne corrélation avec les données expérimentales avec un écart maximum calculé entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées inférieur à 10%. La figure IV.6 illustre les résultats expérimentaux et la courbe obtenue selon le modèle de Cross avec les paramètres estimés.

Nous pouvons constater la bonne concordance de ces résultats avec les valeurs des variables C et m reportées dans le tableau IV.1. Ces valeurs correspondent à des suspensions de phosphates synthétisées à partir de carbonates de calcium purs à température ambiante avec Ca/P égal à 1,67 et un rapport liquide/solide égal à 3. Il est possible de constater que les valeurs des deux variables augmentent en fonction du temps. L'augmentation de l'indice de consistance m peut s'expliquer notamment par la formation des particules de phosphates de calcium.

	1h	7h	24h
k	83	93	129
m	1,21	1,23	1,25

Tableau IV.1. Valeurs de k et de m en fonction du temps.

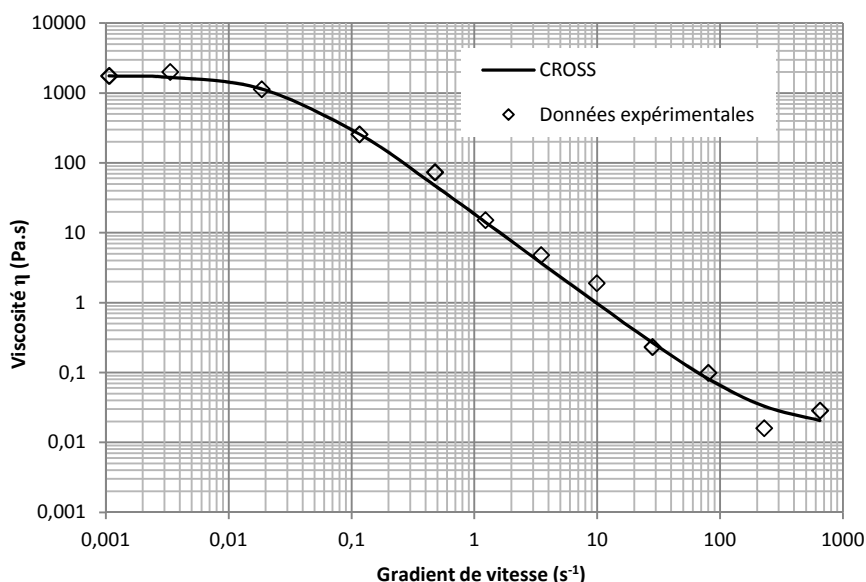


Figure IV.6. Estimation des viscosités par le modèle de Cross.

b. Equation de Herschel-Burkley

L'équation d'Herschel-Burkley s'écrit sous la forme suivante :

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$$

Où : τ : contrainte de cisaillement (Pa) ;

τ_0 : contrainte d'Herschel (Pa) ;

$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (s^{-1}) ;

k : consistance de la structure ($Pa.s^n$) ;

n : indice de structure (entre 0 et 1).

L'estimation paramétrique avec l'équation de Hershel-Burkley a été réalisé selon la même méthode décrite pour l'équation de Cross. La comparaison des valeurs expérimentales des contraintes de cisaillement et des valeurs calculées par le modèle permettent de déduire que le celui-ci permet de retracer les bonnes tendances des données expérimentales avec toutefois une sous-estimation des valeurs expérimentales. L'écart maximal mesuré entre les valeurs calculées par le modèle et les valeurs expérimentales est inférieur à 25%.

Les valeurs des paramètres k et n varient peu en fonction du temps. Elles sont proches respectivement de 0,05 et 1.

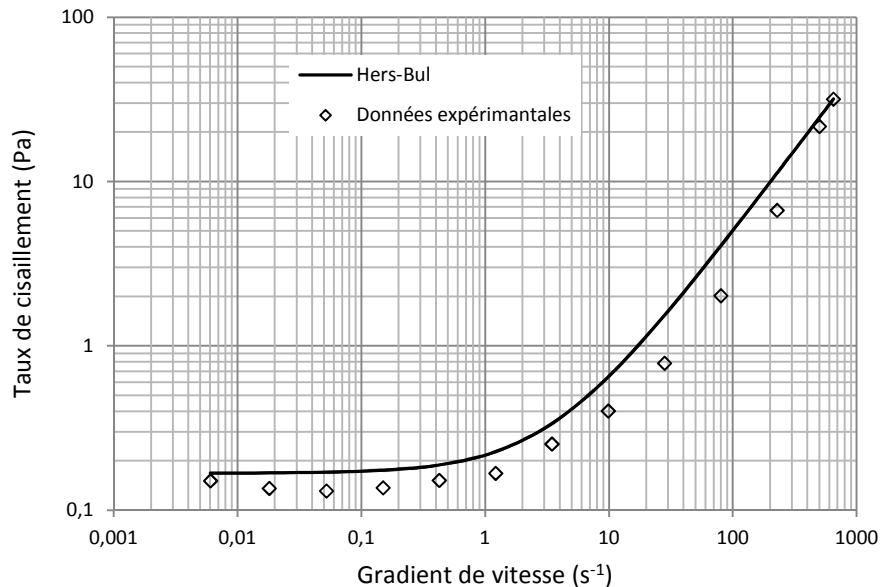


Figure IV.7. Estimation des contraintes de cisaillement par l'équation de Herschel-Burkley.

La comparaison des écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales permet de conclure que le modèle de Cross permet une meilleure estimation avec un écart inférieur à 10%. Cette équation permet également de mieux retracer les évolutions au cours du temps des viscosités des suspensions de phosphates.

L'étude des propriétés des suspensions de phosphates synthétisées à partir de carbonates de calcium en mode écoulement avec la mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement a permis de déterminer que ces suspensions sont des fluides rhéofluidifiants au début de la réaction. Au cours du temps, ces suspensions évoluent en fluides viscoélastiques différenciés par une contrainte seuil qui augmente avec l'avancement de la réaction. Leurs viscosités augmentent également avec le temps.

Cette évolution est expliquée par deux hypothèses, la première consiste dans la précipitation et la croissance des particules de phosphates de calcium amorphes en fonction du temps, ce phénomène augmente la fraction solide dans le fluide porteur et par conséquent la viscosité de ce dernier. La deuxième hypothèse est liée à l'arrangement de ces particules dans l'espace, cet arrangement devient plus structuré dans le temps formant un réseau tridimensionnel des fines particules de Ca-HAp avec l'eau. Pour mettre en écoulement le fluide, il devient donc nécessaire de casser ce réseau et par conséquent d'appliquer des forces plus importantes, d'où l'apparition de cette contrainte critique dite seuil d'écoulement.

En s'appuyant uniquement sur les viscosités et les contraintes de cisaillement, expérimentales et calculées, il n'est pas possible de déterminer si les fluides étudiés sont des gels, des suspensions concentrées ou encore des pâtes. Pour répondre à cette question, des analyses ont été effectuées en mode oscillation.

I.1.3. Module de perte et de restauration

Pour mieux caractériser la formation du gel au cours du temps pour les différentes synthèses, il a été nécessaire d'approfondir les essais rhéologiques en mode oscillatoire.

Les essais d'oscillation sont fréquemment utilisés pour la caractérisation des polymères et des gels. Pour caractériser le comportement viscoélastique de nos suspensions et mélanges, nous avons mesuré les modules de conservation et de perte :

- **Module de conservation G'** : proportionnel à l'énergie conservée du fait du comportement élastique du matériau suite à l'application d'une contrainte. Il est nul pour un système liquide parfait et égal au module dynamique complexe pour un système solide parfait.

• **Module de perte G''** : proportionnel à l'énergie dissipée à cause des frottements visqueux lors du cisaillement. Il est nul pour un système solide parfait et égal au module dynamique complexe pour un liquide newtonien.

Dans la figure IV.8 sont représentées les modules G' et G'' pour des fluides prélevés dans des synthèses à partir de carbonates de calcium purs à température ambiante et avec un Ca/P égal à 1,67 et un rapport liquide/solide égal à 3. Ce fluide a été prélevé au bout d'1h du début de la réaction.

Il est possible de voir qu'à ce stade de la synthèse, les modules de conservation (G') et de perte (G'') se croisent et n'affichent pas une dominance de l'un ou de l'autre, ce qui nous permet de déduire que c'est un fluide viscoélastique, ceci est également le cas dans cette même synthèse au bout de 7h. A partir de 24h, le module de conservation se stabilise au dessus du module de perte, indiquant un comportement essentiellement élastique du matériau. Cette tendance se confirme avec les résultats obtenus à 48h (Figure IV.9).

L'analyse de ces modules permet de déduire que le fluide constitué par le mélange des réactifs et du solvant se transforme progressivement en un gel, cette transition, entre un fluide viscoélastique et un fluide élastique, est localisée autour de 24h. Le suivi de l'évolution de ce gel au cours du vieillissement indique qu'il conserve ses propriétés élastiques même au bout de 45 jours et que sa stabilité croît significativement avec un module de conservation de 4 décades supérieur à celui relevé à 48 heures atteignant plus de 10^5 même en imposant au gel des sollicitations de 45 Hz, ce qui correspond à 2700 tours/min.

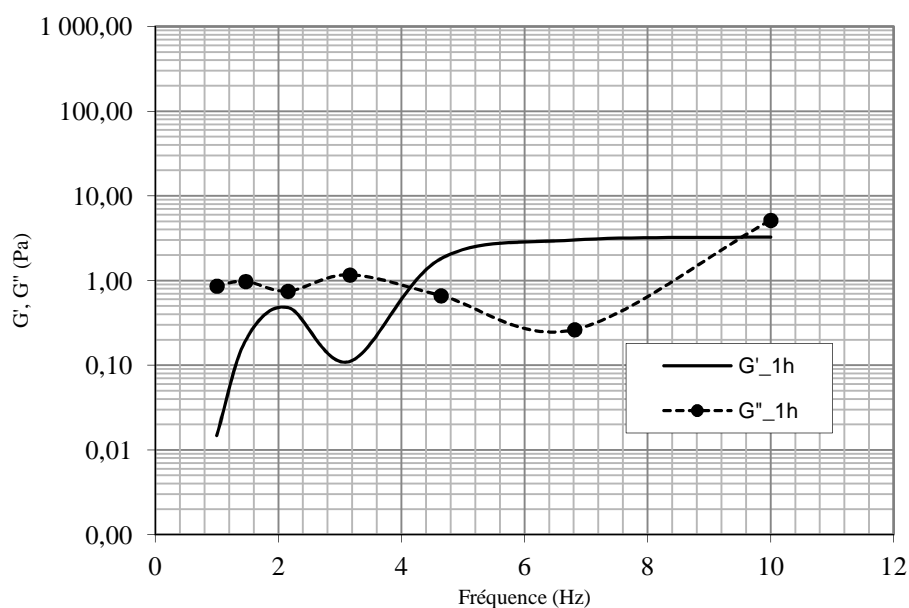


Figure IV.8. Modules de perte et de restauration mesurés à 1h.

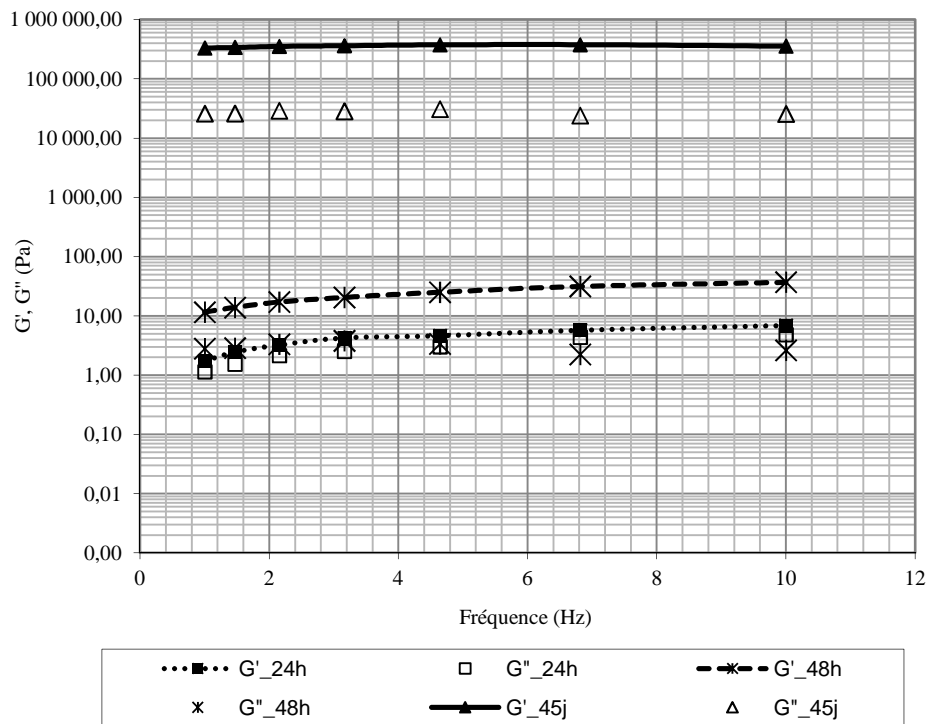


Figure IV.9. Evolution des modules de perte et de restauration en fonction du temps.

I.2. Comparaison des différents carbonates

Les caractérisations réalisées des fluides et gels synthétisés à base de carbonates de calcium purs ont été également effectuées sur les gels synthétisées à partir des *carbonates crayere et decalco*.

I.2.1. Viscosité et contrainte de cisaillement

La viscosité des fluides synthétisés à partir des carbonates crayere et decalco sont mesurées en fonction des gradients de vitesse au cours du temps. La figure IV.10 représente les viscosités pour des fluides prélevés au cours des synthèses réalisées à base de carbonates de calcium purs (Carbonates), de *carbonates decalco* (Decalco) et de *carbonates crayere* (Crayere). Ces synthèses ont été préparées dans les mêmes conditions de pH (6,5 à 7), de température (température ambiante), de Ca/P (10/6), de Liquide/solide (R=3) et de vitesse d'agitation (350tours/min).

Les courbes des viscosités des fluides à base carbonates résiduels sont comparables à celles des carbonates purs avec une diminution progressive de la viscosité avec l'augmentation des gradients de vitesse. Il s'agit donc de fluides rhéofluidifiants. L'évolution

de la viscosité au cours du temps s'effectue de façon similaire pour les 3 types de carbonates avec une augmentation progressive après un saut important entre 1h et 24h.

Cette comparaison permet donc de conclure que la formation des particules de phosphates dans les synthèses à base de carbonates résiduels est comparable à celle qui a été mise en évidence dans les synthèses à base de carbonates purs. La précipitation et la croissance de ces particules sont à l'origine de l'augmentation de la viscosité dans le fluide.

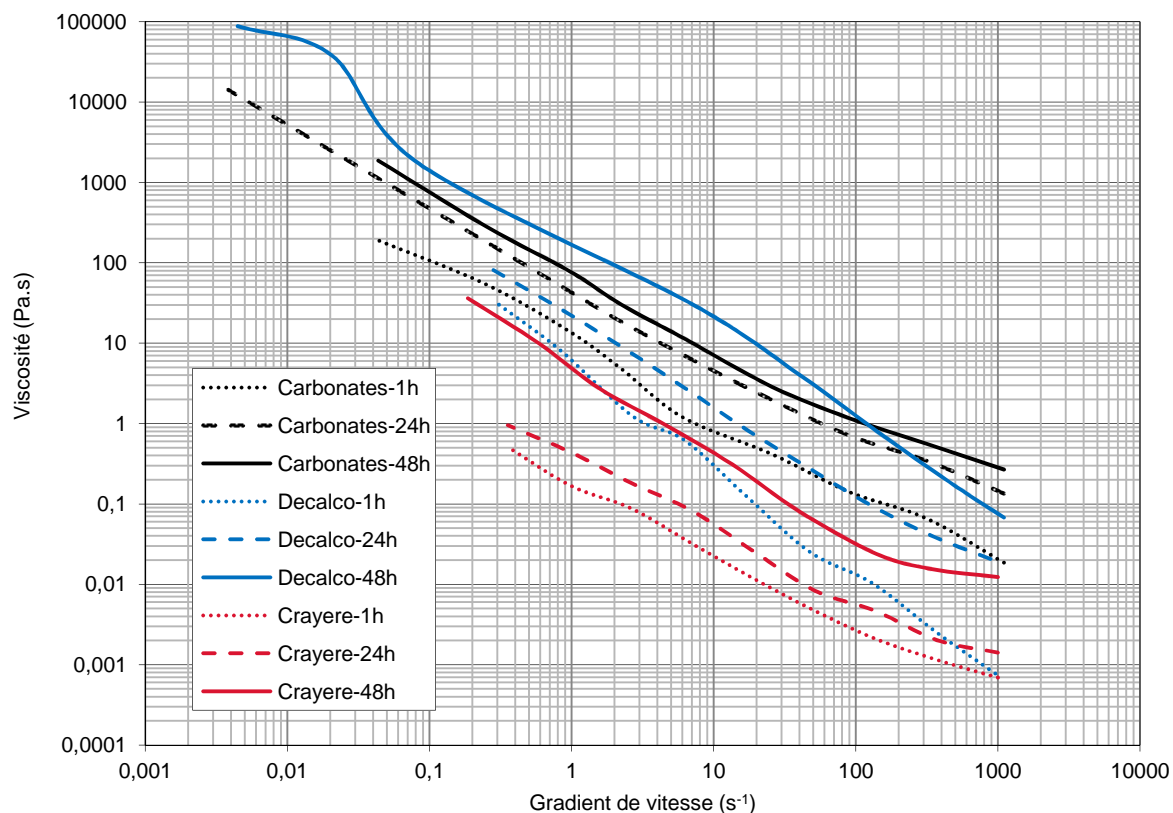


Figure IV.10. Evolution de la viscosité pour les différents carbonates en fonction du temps.

I.2.2. Modules de perte et de restauration

Les modules de perte et de restauration ont été comparés entre les fluides synthétisés dans des conditions similaires à partir des différents carbonates. A 24h, le module de restauration est plus élevé que le module de perte pour les 3 fluides. Il est alors possible de conclure que ces fluides sont élastiques.

Un gel étant défini par un fluide dont la composante élastique est plus significative que la composante visqueuse, il est possible de conclure que les fluides synthétisés évoluent vers

des gels. La transition d'une suspension concentrée aux propriétés viscoélastiques à un gel est mise en évidence à 24h du début de la synthèse.

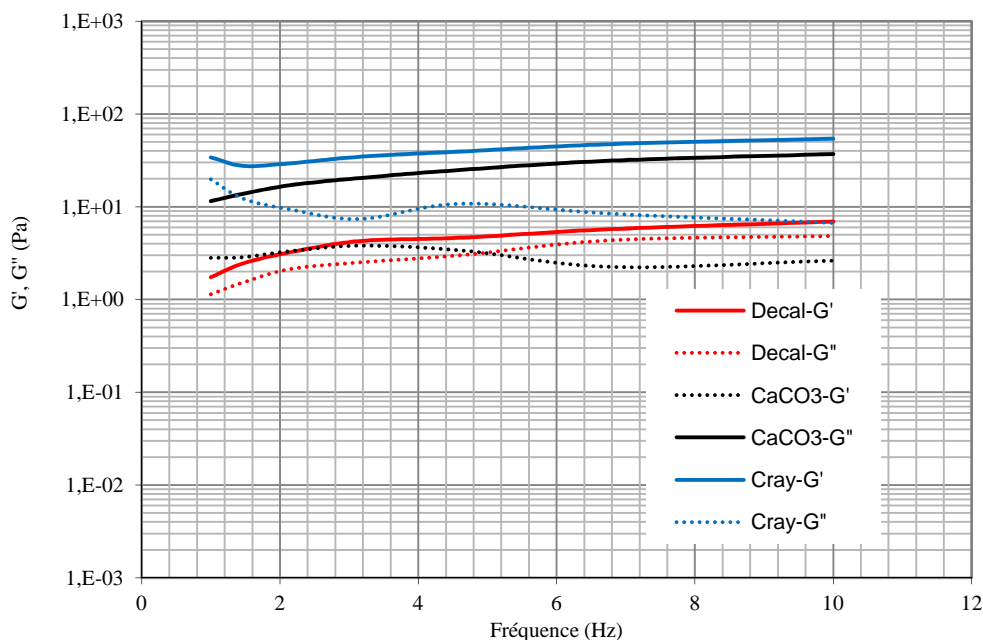


Figure IV.11. Comparaison de l'élasticité des gels (Trait plein 48h – Trait pointillé : 24h)

II. Influence des paramètres expérimentaux

II.1. Influence de la dilution

Le rapport « R » défini précédemment comme le rapport de la quantité de l'eau par celle de la fraction solide, est lié à la quantité d'eau ajoutée aux réactifs de départ pour démarrer la réaction. Cette quantité a été variée entre 1,5 et 10 pour les synthèses à base de carbonates de calcium.

L'influence de ce paramètre est reportée sur la figure IV.12 pour les synthèses à partir de carbonates purs. Sur cette figure, il est notable que la viscosité du gel est d'autant plus importante que la quantité d'eau est moindre, ceci étant valable jusqu'à la valeur de R égale à 3. Lorsque la quantité d'eau est diminuée à 1,5, le profil de l'écoulement reste similaire à celui à un rapport 3.

Dans le cas où la quantité d'eau est trop élevée, la viscosité reste faible et ceci s'explique donc par le fait que les particules restent dispersées et la réaction se trouve donc

considérablement ralentie. Ces mêmes constatations sont reconduites pour les synthèses à base de carbonates.

Notons que l'essentiel de la viscosité est due à la présence de particules fines d'apatites amorphes ou de taille submicronique. Ainsi, à forte dilution, les particules de carbonates de calcium affectent peu la rhéologie.

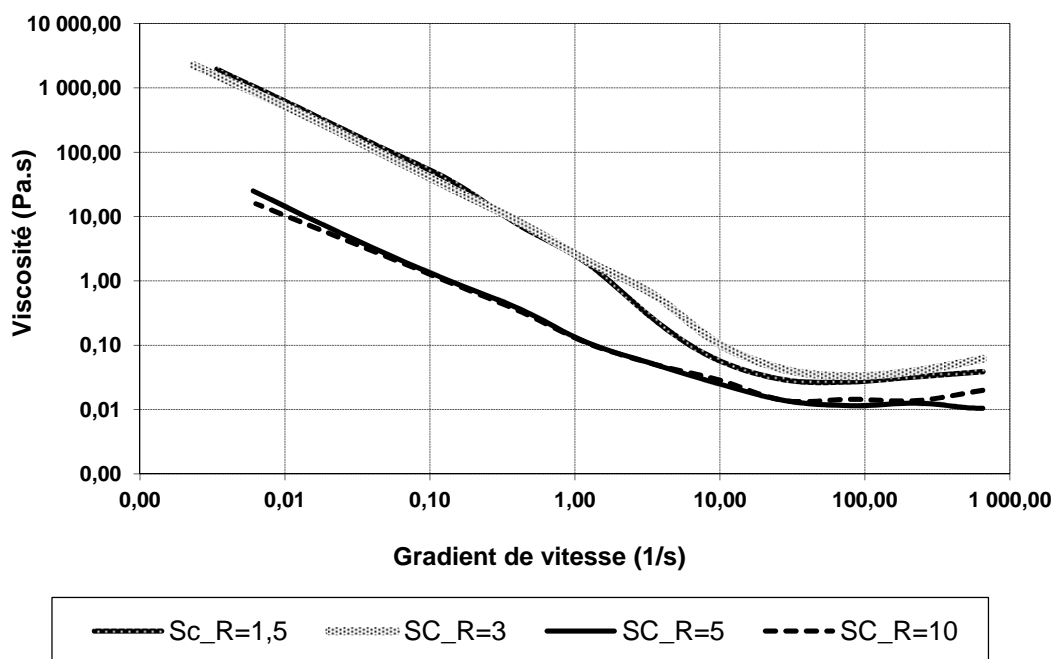


Figure IV.12. Influence de la dilution sur la viscosité des fluides obtenus à 24h.

II.2. Influence de la température

La figure IV.13 illustre la variation de la viscosité en fonction de la température. Une augmentation de la température à 50°C, la viscosité augmente considérablement. A 7 heures du début de la réaction, la viscosité atteint déjà 0,08 Pa.s, une valeur supérieure à celle obtenue à 24 heures à température ambiante.

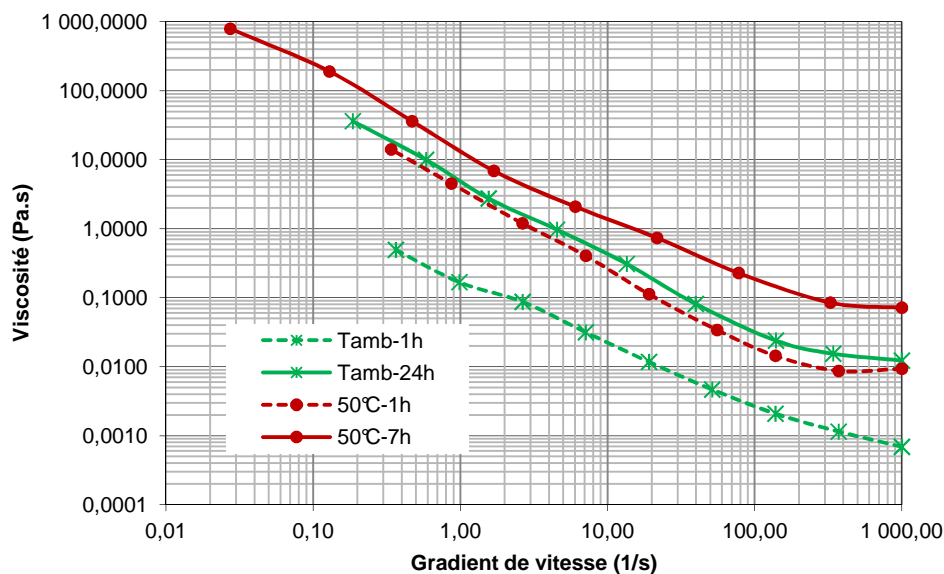


Figure IV.13. Influence de la température sur l'évolution de la viscosité

En se basant sur ces résultats, il est possible de déduire que le profil de la viscosité est influencé par l'augmentation des fines particules de Ca-HAp amorphes dans le fluide avec l'avancement de la réaction. La précipitation de ces particules est favorisée par la présence de l'eau en quantités optimale estimée à 3 fois la quantité des carbonates de calcium initiaux. Dans les premières 24 heures de la réaction, l'eau se trouve donc dans le fluide sous une forme libre. Au-delà de ce temps, les particules submicroniques de Ca-HAp amorphe se structurent dans un réseau gélifié de plus en plus stable et élastique. La formation de ce réseau est assurée par l'emprisonnement d'une quantité d'eau assez importante entre les particules de Ca-HAp, cette eau est difficilement dissociable de la structure formée. Cette étape est donc caractérisée par la formation d'un gel phosphocalcique.

La formation d'un gel phosphocalcique à partir de carbonates de calcium purs est réalisée après 24 heures de réaction à température ambiante, elle peut être accélérée en chauffant. Ce gel est doté d'une grande stabilité que lui confèrent ses propriétés élastiques. Ces propriétés s'améliorent avec le temps pendant la synthèse. Elles continuent à se renforcer pendant le mûrissement du gel.

Les synthèses à partir des *carbonates crayere* et *decalco* aboutissent également à la formation de gels stables.

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude était la valorisation de résidus industriels riches en carbonates de calcium dans la production de gels phosphocalciques pour des applications environnementales. La revue bibliographique a permis de décrire les nombreuses voies de synthèse des phosphates de calcium existantes. Les voies les plus fréquemment utilisées emploient des nitrates de calcium, des chlorures de calcium ou encore de la chaux. La voie de synthèse employant les carbonates de calcium a été moins exploitée auparavant. Cette dernière a été adoptée et approfondie dans ce travail en utilisant des carbonates de calcium purs ainsi que les résidus sus-mentionnés.

Bien que cette synthèse ne soit pas complète à température ambiante et pression atmosphérique [4], elle s'est avérée être une alternative intéressante pour la valorisation des déchets industriels à travers une réutilisation des carbonates qu'ils contiennent. En effet, cette voie de synthèse a permis de produire des poudres de phosphates de calcium. La conversion des carbonates de calcium en phosphates se fait en plusieurs étapes, dont la première est une dissolution progressive des carbonates, suivie d'une précipitation, dès les premières minutes, de particules de phosphates monocalciques (Monétite et Brushite). Par la suite, les précurseurs du Ca-HAp obtenus sont les phosphates tricalciques qui évoluent pour donner des particules de Ca-HAp. Cette chronologie a été confirmée par les différentes techniques de caractérisation utilisées, tant pour les carbonates de calcium purs que pour les carbonates de calcium résiduels. Aussi, l'évolution des particules de phosphates du gel a été mise en évidence lors du vieillissement.

Un bilan massique réalisé sur les carbonates de calcium, établi en utilisant les méthodes thermiques, a permis de quantifier la conversion des carbonates initiaux en phosphates de calcium. Ainsi, le taux de conversion, à température ambiante, est estimé à 90% pour les carbonates purs, environ 70% pour les *carbonates crayere* et jusqu'à 55% pour les *carbonates decalco*. Toutefois, cette conversion se déroule en deux étapes, dont la première, rapide et instantanée, est la plus décisive. Elle permet d'atteindre 70% du taux final de conversion en 30 minutes.

L'influence des paramètres opératoires a été étudiée d'après le bilan massique réalisé sur les carbonates. L'impact de la température de la réaction s'avère particulièrement

déterminant pour les résidus carbonatés industriels. La quantité d'eau dans la synthèse a été, elle aussi, primordiale dans l'accélération de la précipitation des particules de phosphates. Le rapport de la quantité d'eau à celle des carbonates de calcium a été identifié optimal au voisinage de 3.

Parallèlement à la caractérisation physico-chimique et thermique des poudres synthétisées, une étude des propriétés rhéologiques des fluides phosphocalciques a été menée afin de comprendre la formation des gels à partir des différents types de carbonates. L'évolution de ces fluides vers des gels structurés et élastiques s'opère de façon progressive et simultanément à l'augmentation de la fraction solide dans les suspensions et l'arrangement des particules dans l'eau.

Perspectives

Les études expérimentales développées dans ce mémoire ont démontré la possibilité de synthétiser des précurseurs du Ca-HAp qui évoluent progressivement vers des particules amorphes de Ca-HAp. La conversion des carbonates en phosphates de calcium est certes moins rapide et incomplète pour les carbonates provenant des déchets industriels, néanmoins, elle permet de valoriser à plus de 70% des *carbonates crayere* et jusqu'à 55% les *carbonates decalco*. Cette conversion a été améliorée en agissant sur des paramètres opératoires notamment la température et la quantité d'eau.

L'importance du pH étant un paramètre déterminant dans la précipitation des particules de phosphates de calcium. Il serait également intéressant d'étudier l'influence de ce paramètre sur le déroulement de la synthèse.

Des différences ont été décelées entre les gels phosphocalciques synthétisés à partir de carbonates de calcium purs et les carbonates résiduels, ces différences sont dues à la taille des particules formant ces matériaux et aussi à la présence d'impuretés dans les déchets industriels qui ont été déterminées et quantifiées pour chaque déchet. Il serait utile d'effectuer des expériences complémentaires pour mieux cerner l'influence de ces impuretés.

L'utilisation des poudres de Ca-HAp pour la fixation des métaux lourds en phase aqueuse ou gazeuse a été expérimentée dans plusieurs études et son efficacité est dorénavant prouvée.

L'emploi des gels phosphocalciques pour la fixation de polluants en phase aqueuse et gazeuse est poursuivi dans d'autres travaux en cours avec des perspectives prometteuses.

Références Bibliographiques

- [1] T. Suzuki, K. Ishigaki et M. Miyake, Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers : Part 3. Exchange characteristics of lead ions (Pb^{2+}), J. Chem. Soc., Faraday Trans, N°1, p 3157-3165, 1984.
- [2] Y. Takeuchi, T. Suzuki et H. Arai, A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy metal ions by hydroxyapatite, J. Chem. Eng. of Japan, N°21, p 98-100, 1998.
- [3] Q. Y. Ma, T. J. Logan et S. J. Traina, Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks, Environ. Sci. Technol., N°29, p 1118-1126, 1995.
- [4] J. Jenjean, S. McGrellis, J.C. Rouchaud, M. Fedoroff, A. Rondeau, S. Perocheau et A. Dubis, A crystallographic study of the sorption of cadmium on calcium hydroxyapatites : Incidence of cationic vacancies, J. Solid State Chemistry, N°126, p 195-201, 1996.
- [5] W. Admassu et T. Breese, Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals, J. Hazardous Mat., B 69, p 187-196, 1999.
- [6] A. Nzihou et P. Sharrock, Hydroxyapatite sol-gel process for chloride and heavy metal stabilization. Application to fly ash, Second European Congress of Chemical Engineering, Montpellier, 1999.
- [7] A. Wendland, Investigation of hydroxyapatite as a means of removing dissolved arsenic in potable water, Denver Annual Meeting, Denver, 2002.
- [8] S. Bailliez, A. Nzihou, E. Bèche, G. Flamant, Removal of Lead (Pb) by Hydroxyapatite Sorbents, Trans IChemE Part B: Process Safety and Environmental Protection, N°82, B2, p 1-6, 2004.
- [9] S. Bailliez, Adsorption du Plomb sur des Hydroxyapatites (HAP) et frittage thermique: processus cinétiques et transfert thermique, Thèse de Doctorat, Institut National des sciences appliquées de Lyon, 2003.
- [10] B. Bournonville, Stabilisation des métaux lourds dans les cendres volantes de l'incinération – Comportement rhéologique, cinétique de phosphatation et évaluation du procédé, Thèse de Doctorat, Université de Perpignan, 2002.

- [11] C. Verwilghen, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incineration d'Ordures Ménagères, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse III, 2006.
- [12] S. Kribi, Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [13] J. Ramaroson, Calcination des sédiments de dragage contaminés. Etudes des propriétés physico-chimiques, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008.
- [14] C. Verwilghen, M. Chkir, S. Rio, A. Nzihou, P. Sharrock, G. Depelsenaire, Convenient conversion of calcium carbonate to hydroxyapatite at ambient pressure, *Materials Science & Engineering C*, 2008.
- [15] W.F.DE JONG, La substance minérale dans les os, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* N°45, p 445-448, 1926.
- [16] J. C. Elliot, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [17] R.Z. Legeros, M.H. Taheri, G.B. Quiroigico et J.P. Legeros, Formation and stability of apatites : effects of some cationic substituants, *Intern. Cong. Phosphorus Compounds*, Boston, p 89-103, 1980.
- [18] G.BONEL, Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites, *Ann. Chim.*, N°7, 1972.
- [19] I. Kay, R.A. Young et A.S. Posner, Crystal structure of hydroxyapatite, *Nature*, N°204, p 1050-1052, 1964.
- [20] J.C. Trombe et G. Montel, On the existence of bivalent ions in the apatite channels – A new example – Phosphocalcium cyanamido-apatite, *J. Solid state chemistry*, N°40, Iss 2, p 152-160, 1981.
- [21] A. Bigi, M. Gandolfi et M. Gazzani, Structure modification of hydroxyapatite induced by lead substitution for calcium, *J. Chem. Soc.*, N°11, p 2883-6, 1991.
- [22] M. Okazaki, J. Takahashi et H. Kimura, Crystallographic properties of heterogeneous magnesium-containing hydroxyapatites, *Inorganic chemicals and reaction*, N°11, p 59-69, 1992.

- [23] M. Okazaki, J. Takahashi et H. Kimura, Comparison of crystallographic properties Mg, Fe, Na, CO₃, F and Cl- containing apatites, J.Osaka Univ. dent. Sch., N°26, p 79-89, 1986.
- [24] J.C. Trombe et G. Montel, Some features of incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic, J. Inorg. Nucl. Chem., N°40, p 23-26, 1978.
- [25] J.C. Trombe et G. Montel, Sur les conditions de préparation d'une nouvelle apatite contenant des ions sulfures, Acad. Sci., N°280, p 567-70, 1975.
- [26] S. Nadir et J.L. Lacout, Sulfuration des apatites phosphovanadocalciques, Phos., Sul. and Sil., N°46, p 105-112, 1989.
- [27] S.A. Bouali, Etude de la fluoration gazeuse et aqueuse de l'hydroxyapatite, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1993.
- [28] M.Schmitt, Contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux biphasés en phosphates de calcium, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2000.
- [29] I. Rehman et W. Bonfield, Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy, J. Materials science:Materials in medicine N°8, p 1-4, 1997.
- [30] S. Iretskaya, A. Nzihou, C. Zahraoui et P. Sharrock, Metal leaching from MSW fly ash before and after chemical and thermal treatments, Environmental Progress, Vol.18, N°2, p 144-148, 1999.
- [31] M. Jarcho, C. H. Bolen et M.B. Thomas, Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form, J. Mater. Sci., Vol 11, p 2027-2035, 1976.
- [32] J.L. Lacout, Calcium Phosphates bioceramics, Eur Conf on Biomaterials, Ed. D. Muster, Elsevier, 1989.
- [33] P.V. Riboud, Composition et stabilité des phases à structure d'apatite dans le système CaO-P₂O₅-oxyde de fer-H₂O à haute température, Ann. Chim., T 8, p 381-390, 1973.
- [34] A. Abadou, Etude expérimentale et théorique du préfrittage et du frittage de l'hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1994.
- [35] T. Kanazawa, Inorganic phosphate materials, Materials Science Monographs, Vol 52, p 283, 1989.
- [36] E. Hayek et H. Newesely, Pentacalcium monohydroxyorthophosphate (Hydroxylapatite), Inorganic Syntheses, Vol VII, p 63-64, 1963.

- [37] J.C.Trombe, Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatites hydroxylées carbonatées ou fluorées alcalino-terreuses, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, 1972.
- [38] J. Arends, J.Christoffersen, M. R. Christoffersen, H. Eckert, O. Fowler et J. C. Heughebaert, A Calcium Hydroxyapatite Precipitated from aqueous Solution - An international multimethod analysis, Journal of Crystal Growth N°84, 515-532 1987.
- [39] G. Bonel, J.C. Heughebaert, M. Heughebaert et al., Apatitic calcium orthophosphates and related compounds for biomaterials preparation, Bioceramics, Vol. 523, 115-130, 1988.
- [40] J. Gomez-Morales, J. Torrent-Burgues, T. Boix et al., Precipitation of stoichiometric hydroxyapatite by a continuous method, Crys. Res. Technol., Vol. 36, 15-26, 2001.
- [41] S. Raynaud, Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite - phosphate tricalcique, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 1999.
- [42] D. Marchat, Fixation du Cadmiun par une hydroxypatite phosphocalcique – Etude Cinétique et thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2005.
- [43] A. Osaka, Y. Miura; K. Takeuchi, M. Asada, K.Takahashi, Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid, J. Mater. Sci. Mater.Med., Vol. 2 p. 51-55, 1991.
- [44] R. Wallaey, Contribution à l'étude des apatites phosphocalciques, Ann. Chim., vol. 7, p. 808-848, 1952,.
- [45] J.L. Lacout, Contribution à l'étude de l'extraction par vapoméallurgie du manganèse et du vanadium des apatites, Thèse Institut National Polytechnique de Toulouse, 1983.
- [46] O. Britel, Possibilités de substitution dans les apatites et défluoration en fonction de la pression par voie thermique de la fluorapatite synthétique et naturelle, thèse de Doctorat, Rabat, 1990.
- [47] S. Livage, Journal of non-crystalline solides, Vol. 145, p 11-19, 1992.
- [48] K. Cheng, S. Zhang et W. Wenig, The F content in sol-gel derived FHA coatings: an XPS study, Surface and Coatings Technology, Vol. 198, p. 237-241, 2005.
- [49] M.L. Santos, A.O. Florentino, M.J. Saeki et al., Synthesis of hydroxyapatite by sol-gel method using alternative precursors: calcium nitrate and phosphoric acid. Eclet. Quím., Vol. 30, N° 3, p. 29-35, 2005,.

- [50] J. Boisson, A. Ruttens, M. Mench, J. Vangronsveld, Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation, *Environmental Pollution*, N° 104, p 225-233, 1999.
- [51] Carbonates, Marc Dardenne, *Encyclopædia Universalis France*, 2005.
- [52] D. Doraiswamy, The origins of rheology : a short historical excursion, *Rheology Bulletin*, 71, N°1, 2002.
- [53] H.A Barnes, J. F. Hutton et K. Walters, *An introduction to rheology.*, Elsevier, 1989.
- [54] P. Coussot et J.-L. Grossiord, Comprendre la rhéologie, Ouvrage collectif coordonné par P. Coussot et J.-L. Grossiord, EDP Sciences, 2001.
- [55] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh et D. Bonn, Avalanche behavior in yield stress fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 88 (175501), 2002.
- [56] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh et D. Bonn, Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *J. Rheol.*, 46-573, 2002.
- [57] P. Coussot, J. S. Raynaud, E. Bertrand, P. Moucheron, J. P. Guilbaud, H. T. Huynh, S. Jarny, et D. Lesueur. Coexistence of liquid and solid phases in flowing glassy materials. *Phys. Rev. Lett.*, 88 (218301), 2002.
- [58] A. J. Liu and S. R. Nagel. Jamming is not just cool anymore, *Nature*, p 396-21, 1998.
- [59] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P. N. Segre, and D. A. Weitz. Jamming phase diagram for attractive particles, *Nature*, p 411-772, 2001.
- [60] M. Cloitre, R. Borrega, F. Monti et L. Leibler, Structure and flow of polyelectrolyte microgels: from suspensions to glasses Structure et écoulement de microgels polyélectrolytes : de la suspension au verre, *Comptes Rendus Physique*, Vol 4, Issue 2, p 221-230, 2003.
- [61] P.J. Flory, Gels and gelling processes, *Disc. Faraday Soc.*, N°57, p. 7-18, 1974.
- [62] C.J. Brinker et G.W Scherer, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel Processing*, p 908, 1990.
- [63] C. Liu, Y. Huang, W. Shen et J. Cui, Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11, *Biomat.*, Vol. 22, p 301–306, 2001.

- [64] C. Combes, S. Tadier, S. Chatainier, S. Cazalbou,, C. Lafforgue, G. Brunel et C. Rey, Calcium carbonate cements in vitro and in vivo: Influence of the liquid phase composition, 17th Interdisciplinary Research Conference on Biomaterials, ENGLAND, APR 02-03, 2007.
- [65] A. Fatimi, J. F. Tassin, S. Quillard, M. A. V. Axelos, P. Weiss, The rheological properties of silated hydroxypropyl-methylcellulose tissue engineering matrices, *Biomaterials*, 29(5), p 533-543, 2008.
- [66] A. Fatimi, J. F. Tassin, M. A. V. Axelos, P. Weiss, The stability mechanisms of an injectable calcium phosphates ceramic suspension, *J Mater Sci :Mater Med* , N°21, p 1799-1809, 2010.
- [67] E. Smolko et G. Romero, Studies on crosslinked hydroxyapatite-polyethylene composite as a bone-analogue material, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol 76, Issues 8-9, p. 1414-1418, 2007.
- [68] P. Coussot et C. Ancey, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP Sciences, Paris, 1999.

Annexes

I. Annexe technique

1. Rhéologie

Étymologiquement, la rhéologie est une science qui traite de l'écoulement, des déformations, et plus généralement de la **viscosité** des matériaux sous l'action de **contraintes**. La rhéologie est capable d'intégrer l'étude de l'ensemble des substances, qu'elles soient liquides ou solides. En effet, il faut être conscient du fait que la notion de liquide recouvre aussi bien des liquides très fluides comme l'eau, les solvants organiques, les solutions et les dispersions diluées mais aussi des substances beaucoup plus visqueuses et consistantes à l'aspect pâteux, semi solide voire même solide.

La **viscosité** n'est pas la seule grandeur à observer, la plupart des matériaux possèdent également des propriétés élastiques d'autant plus marquées qu'ils possèdent une organisation moléculaire complexe. La **viscoélasticité** étudie simultanément les propriétés visqueuses et élastiques des matériaux.

Le suivi des propriétés rhéologiques citées auparavant a été réalisé en utilisant un rhéomètre HAAKE–Rheostress - RS150 (Figure An.1). C'est un rhéomètre de type couette rotatif qui comporte une surface fixe et une deuxième mobile, entre lesquelles sera emprisonné le matériau objet de l'étude. Cette configuration nous met dans les conditions vérifiant l'hypothèse de mouvement laminaire de cisaillement.

Le rhéomètre sur lequel ont été faites les analyses offre la possibilité de travailler avec plusieurs géométries : cylindres, cône-plan, plan-plan. Cette flexibilité a permis de couvrir une large gamme de viscosités. La multiplication des essais a permis de conclure qu'un cylindre agitée par des géométries telles que les rubans hélicoïdaux est plus adapté pour le type de fluide que nous étudions du fait du bon degré d'homogénéité obtenu.



Figure An.1. Rhéomètre type couette rotatif – HAAKE Rheostress RS150.

2. Spectrométrie d'émission atomique ICP (Induced Coupled Plasma)

La spectrométrie d'absorption est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie des atomes. Un atome qui passerait d'un état d'énergie fondamental à un état excité quelconque absorberait un ou plusieurs photons. La fréquence ν du photon dépend de l'énergie ΔE acquise par l'atome par la relation :

$$\Delta E = h \nu$$

Où h est la constante de Planck.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments que l'on a décidé de doser.

La spectrométrie d'émission fonctionne avec le même principe que la spectrométrie d'absorption. La différence principale reste que dans cette dernière, l'échantillon joue le rôle de source de lumière. En excitant thermiquement la solution par plasma, les atomes émettent des photons et on peut obtenir le spectre de raies d'atomes dans l'échantillon.

En résumé, cette méthode permet de voir de quoi est constitué l'échantillon et d'évaluer leur quantité grâce à l'intensité des raies. Cette technique a été utilisée pour doser les éléments chimiques contenus dans les déchets industriels (BD et BC) et qui ont été extraits selon la norme NF X 31-151 qui est utilisée pour décrire la mise en solution des éléments métalliques par attaque aux acides chlorhydrique et nitrique ou bien par attaque à l'acide fluorhydrique. Ces méthodes conduisent à l'obtention d'une solution où les éléments métalliques sont dissous et faciles à doser par ICP-AES.

3. Chromatographie

La chromatographie est une méthode analytique qui est largement utilisée pour la séparation, l'identification et le dosage des constituants chimiques dans les mélanges complexes. Il s'agit d'une technique dans laquelle les constituants d'un mélange se séparent en fonction des vitesses auxquelles ils sont entraînés à travers une phase stationnaire par une phase mobile gazeuse ou liquide.

En chromatographie en phase gazeuse (CPG), l'échantillon est vaporisé et injecté au sommet de la colonne. L'élution est assurée par un flux de gaz inerte qui sert de phase mobile.

La chromatographie est un outil assez puissant et polyvalent pour séparer des espèces chimiques très voisines. Elle peut être utilisée tant pour l'identification qualitative que pour l'analyse quantitative d'espèces individuelles.

4. Diffraction des rayons X

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases cristallines micro et poly-cristallines des matériaux. L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique ou moléculaire (exemple du sucre). Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h,k,l\}$. Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0.15 \AA - 15 \AA et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de RX.

La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Elle fut découverte par Sir William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des rayons X envoyés sur le cristal (Figure An.2).

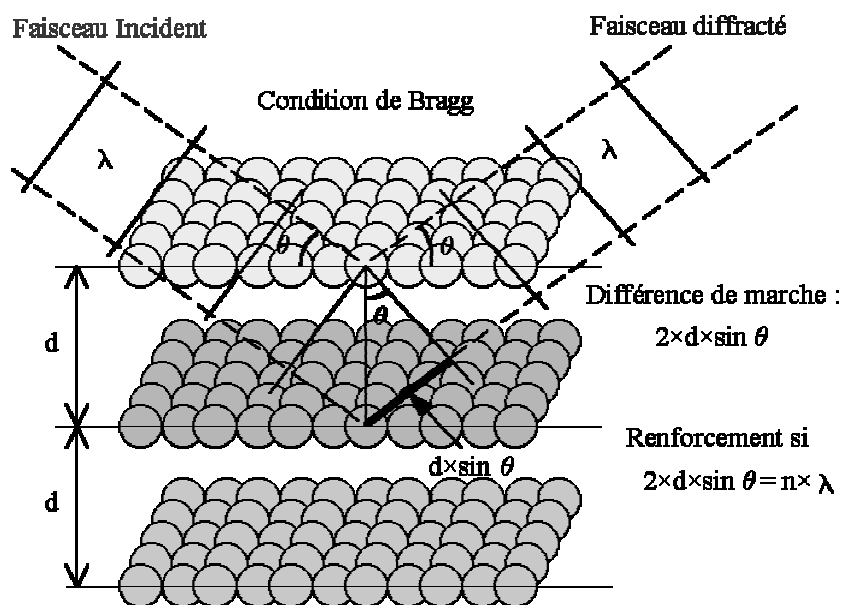


Figure An2. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.

Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ arrive sur une matière ordonnée caractérisée par la répétition périodique de plans atomiques distants d'une longueur d . Le

faisceau arrivant sur un premier plan d'atomes est en partie réfléchi par ceux-ci, tandis qu'une autre part poursuit son trajet en ligne droite. Le faisceau traversant le premier plan peut également se réfléchir en partie sur le plan d'atomes suivant, séparé du premier plan de réflexion par la distance **d**, et ainsi de suite...

On s'intéresse au faisceau réfléchi, résultant de la superposition des ondes réfléchies sur les différents plans successifs. Compte tenu du dessin, il est évident que l'onde qui se réfléchit sur un plan d'atome parcourt moins de distance que celle qui se réfléchit sur le plan suivant. Si **θ** est l'angle d'incidence, une analyse géométrique montre que la différence de marche entre les deux faisceaux est : **$2 \times d \times \sin \theta$** .

C'est ici qu'intervient le caractère ondulatoire de la lumière. Lorsque plusieurs ondes se rencontrent en un même point de l'espace, elles donnent lieu au phénomène d'interférence. En particulier pour observer un maximum de lumière, il faut que la différence de marche entre ces ondes soit un multiple entier de la longueur d'onde. Ainsi, elles sont toutes en phase et se somment constructivement. La condition d'obtention d'un maximum d'intensité s'écrit donc:

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda$$

que l'on appelle condition de diffraction de Bragg avec :

- **d** : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- **θ** : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- **n** : ordre de diffraction (nombre entier) ;
- **λ** : longueur d'onde des rayons X.

Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence **θ** et est caractéristique de la distance inter planaire ou inter-réticulaire d. Si l'on connaît la longueur d'onde **λ** du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle **θ** l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal.

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre (Energie du rayonnement : 8047 eV ; Longueur d'onde : 1.5405 Å). Le rayonnement utilisé est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon pour concentrer le faisceau incident sur l'échantillon d'un côté et pour récolter le maximum de rayons réfractés du côté du détecteur. L'échantillon est étalé sous forme de poudre (15 mg)

sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe perpendiculaire au plan de rotation, il est ensuite incliné d'un angle θ (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ .

Un détecteur ou compteur (Geiger-Müller ou compteur à scintillation) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ . Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10^\circ$). L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) faisant correspondre les distances interréticulaires d aux angles 2θ repertoriés dans différentes publications. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. La position des pics peut également servir à identifier des transformations ordre-désordre tandis que la forme du pic peut permettre d'identifier des micro-déformations (taux d'écrouissage) ou encore d'évaluer la dimension des cristaux.

5. Spectroscopie Infra-Rouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure An.3 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

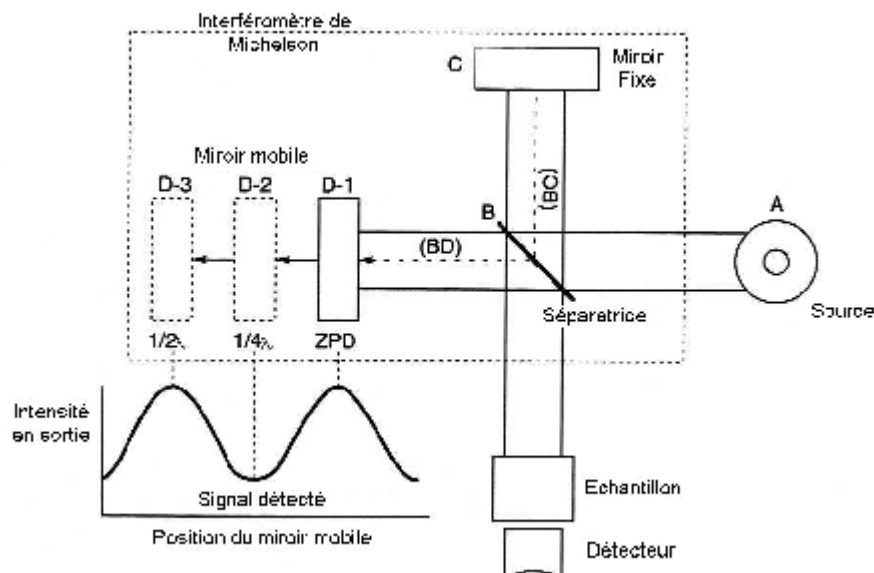


Figure An.3. Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur, ceci est aussi possible en solution ou encore en utilisant les pastilles préparés avec du KBr.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface.

6. Analyses thermiques

Quand un matériau subit un changement d'état physique tel qu'une fusion ou une transition d'une forme cristalline en une autre, ou bien si ce composé réagit chimiquement, de la chaleur est soit dégagée, soit absorbée. De tels processus peuvent être amorcés simplement en augmentant la température du matériau. Ils sont étudiés par une technique d'analyse thermique.

L'Analyse Thermique a pour objet le caractérisation des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps.

L'analyse thermique couvre un ensemble de techniques pour lesquelles le matériau à analyser est soumis à un programme de température contrôlé. Cela signifie que la substance peut être étudiée à température constante (conditions isothermes) ou soumises à une variation linéaire de température (conditions dynamiques).

Les principales techniques de thermoanalyse sont :

- **La thermogravimétrie (TG)** : la variation de la masse de l'échantillon est mesurée en fonction de la température et du temps.

- **L'analyse thermique différentielle (ATD)** : la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence est enregistrée.
- **La calorimétrie différentielle à balayage ou analyse enthalpique différentielle (DSC)** : la variation d'enthalpie avec le temps est déterminée.

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin au cours d'une variation contrôlée de température. En analyse thermique différentielle (ATD), la grandeur mesurée est le gradient de température entre l'échantillon et le témoin. Dans ce cas, les flux de chaleur transmis à l'échantillon et au témoin sont identiques ainsi si l'échantillon subit une réaction exothermique, sa température sera supérieure à celle du témoin.

L'exploitation des mesures enthalpiques est réalisée à partir des thermogrammes représentant l'évolution du flux thermique en fonction de la température qui reste la même dans l'échantillon et la référence.

Sur un thermogramme on distingue 2 types de phénomènes :

- les phénomènes endothermiques (fusion, transition de phase, transition vitreuse, évaporation...)
- les phénomènes exothermiques (cristallisation, décomposition, oxydation, polymérisation..)

Parmi les applications classiques de la DSC, on peut citer : la détermination de la température de transition vitreuse, les mesures de cristallinité, la détermination de la température de fusion, l'étude de la ségrégation de phases, l'analyse de la pureté d'un produit (pharmacologie), les mesures de taux de polymérisation des résines, le suivi de la dégradation des polymères, mesure de capacités calorifiques.

7. Surface spécifique

La connaissance de la Surface Spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, noir de carbone, charbons actifs...

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Le principe physique, le plus reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température, ce principe est fondé sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938.

Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts, accessibles aux molécules de gaz extérieures par le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van Der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser ; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soit la nature chimique des corps en présence.

Les mesures présentées dans ce rapport ont été faites en utilisant un appareil Micromeritics Vac-Prep-061 pour le dégazage des échantillons et le Micromeritics Gemini pour l'analyse de la quantité de gaz (hélium) adsorbé.

8. Densité

La densité d'un corps est le rapport entre sa masse volumique et la masse volumique d'un corps de référence. Le corps de référence est l'eau (pour les liquides et les solides) et l'air pour les gaz. Elle a été mesurée par un pycnomètre à hélium Micromeritics AccuPyc 1330 (Figure An.4). Ce dernier permet de déterminer la masse volumique d'un matériau massif, divisé ou poreux à partir de la mesure très précise du volume d'un échantillon de masse connue. Il remplace avantageusement les pycnomètres à liquides en évitant tout gonflement du matériau étudié dans ces liquides et il permet donc une détermination plus précise de la masse volumique.



Figure An.4. Pycnomètre à hélium Micromeritics AccuPyc 1330.

II. Caractérisation des poudres synthétisées

Les figures An.5 représente les diagrammes de diffraction de poudres synthétisées à partir de carbonates de calcium purs à des rapports Ca/P différents (1,5 ; 1,67 et 1,8).

L'intensité des pics reliés à la calcite à environ $2\theta = 29^\circ$ diminue en diminuant le rapport Ca/P. Le pic caractéristique du Ca-HAp à $2\theta = 32^\circ$ est quasiment de la même intensité pour les rapports 1,5 et 1,67 mais d'une intensité moindre pour Ca/P égal à 1,8.

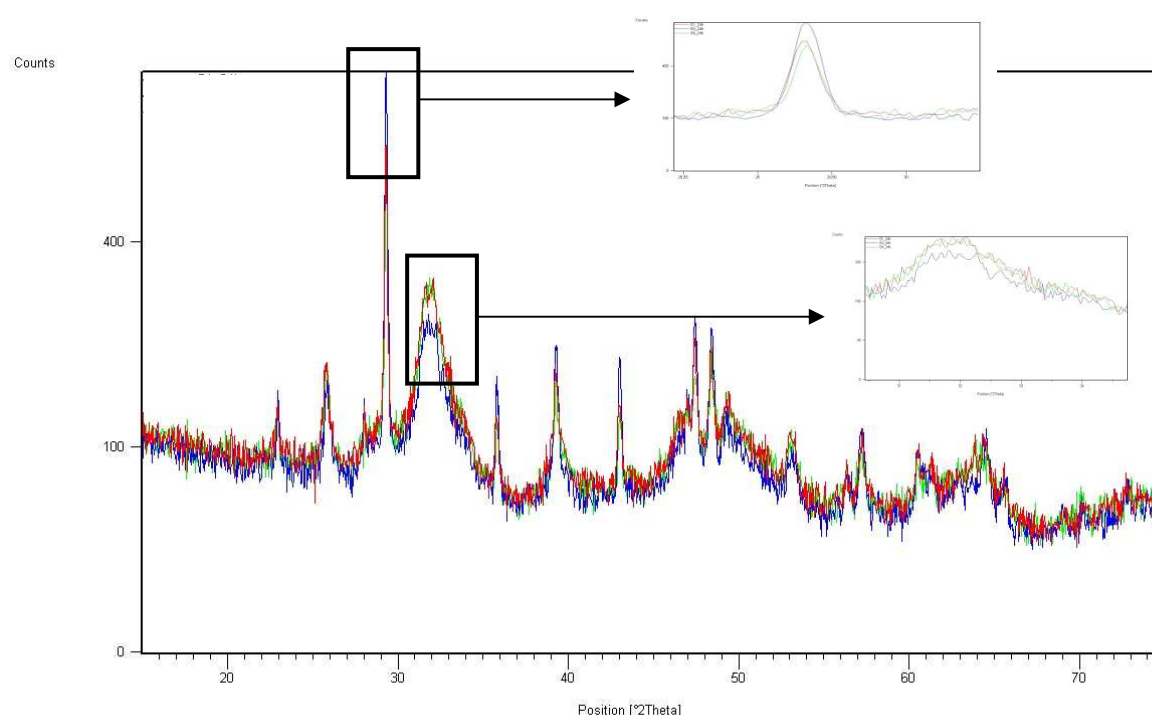


Figure An.5. Influence du Ca/P sur les synthèses carbonates
(Ca/P=1,67 en rouge, Ca/P =1,5 en vert et Ca/P =1,8 en bleu).

Les analyses thermiques ont contribué à l'identification des deux types d'eau (Figures An.5 et 6). Le premier type d'eau est une eau libre d'hydratation qui s'évapore vers 100°C et une eau liée de cristallisation qui se forme à 7h, elle s'évapore vers 220°C et elle correspond à la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

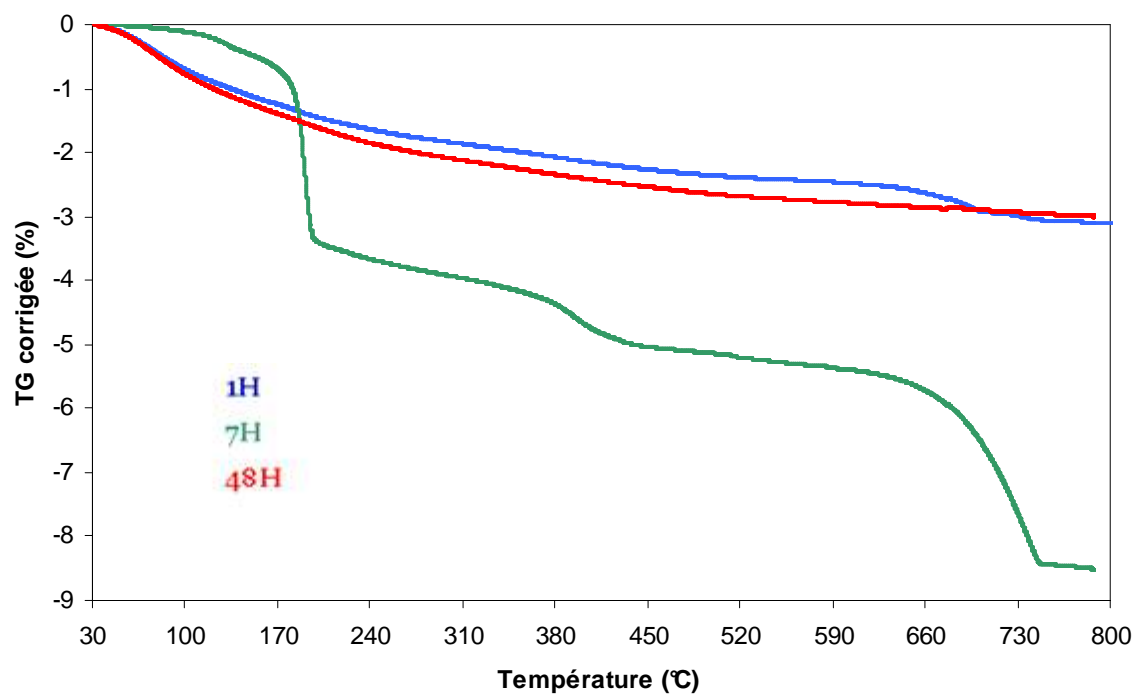


Figure An.6. Perte de masses en fonction de la température à différents temps pour une synthèse à base de carbonates de calcium purs.

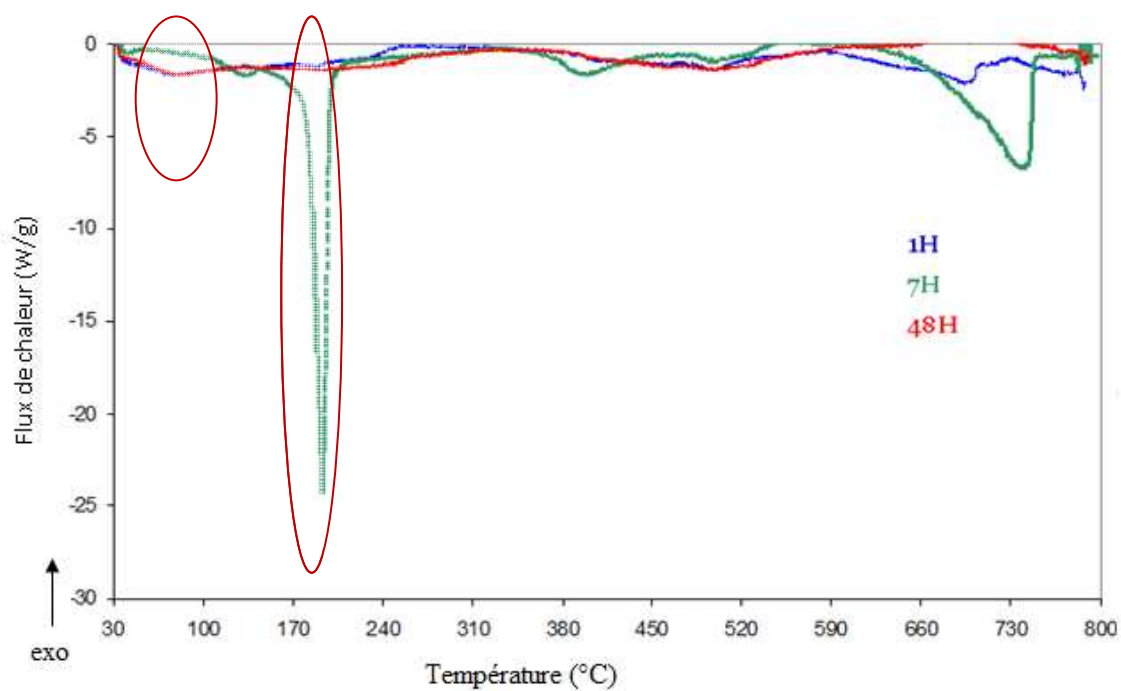


Figure An.7. Flux de chaleur en fonction de la température à différents temps pour une synthèse à base de carbonates de calcium purs

III. Caractérisation des gels phosphocalciques

Les synthèses détaillées dans ce mémoire sont celles faites à partir de carbonates de calcium purs et résiduels. Néanmoins, des synthèses ont été préparées à partir de nitrates de calcium dont nous présentons certains résultats dans ces annexes.

La figure An.8 permet de reconduire les conclusions formulées dans le chapitre IV concernant la rhéologie des gels phosphocalciques à partir de carbonates de calcium. En effet, l'avancement de la réaction s'accompagne d'une augmentation de la viscosité. Par contre cette augmentation est plus rapide dans les premières heures avec un saut relativement important à partir d'1h du début de la réaction, la viscosité passe alors de 0,015 à environ 0,15 Pa.s.

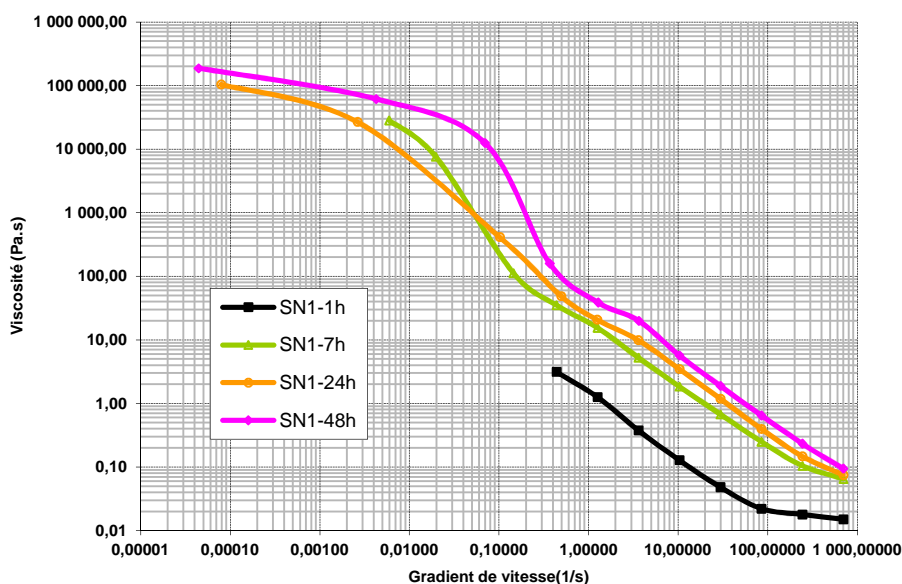


Figure An.8. Evolution de la viscosité au cours de la synthèse.
(Ca/P = 1.67 ; L/S = 1.5 ; Tamb, V_{agitation} = 400tours/min).

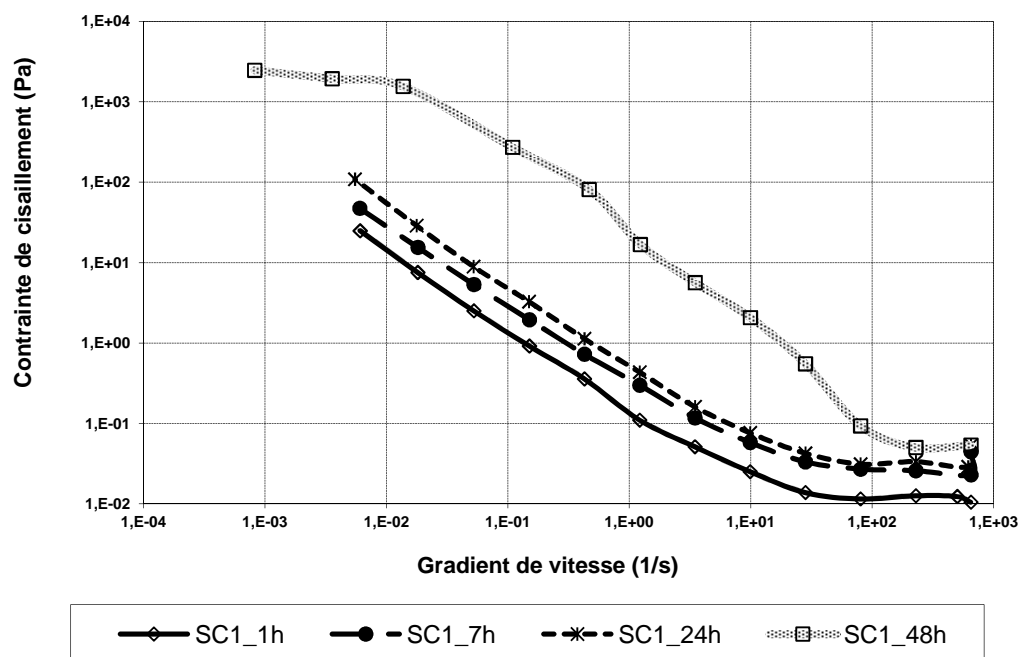


Figure An.9. Evolution de la viscosité en fonction du temps pour les synthèses carbonates (Ca/P = 1.67 ; L/S = 1.5 ; Tamb, V_{agitation} = 400tours/min).

η_{∞}	1h	7h	24h	48h
Synthèse nitrates	15.10^{-2}	64.10^{-2}	75.10^{-2}	95.10^{-2}
Synthèse carbonates	10.10^{-2}	23.10^{-2}	29.10^{-2}	54.10^{-2}

Tableau An.1. Récapitulatif des η_{∞} en fonction du temps

Les mesures des contraintes de cisaillement en fonction des gradients de vitesse pour les fluides prélevées dans les synthèses à partir des nitrates sont représentées dans la figure An.10. Elles permettent d'identifier ces fluides comme des fluides binghamiens comme c'est le cas pour les fluides prélevées dans les synthèses à base de carbonates de calcium purs (Figure An.11). Ces courbes permettent de déterminer les contraintes seuil pour les deux types de synthèses et leur évolution dans le temps.

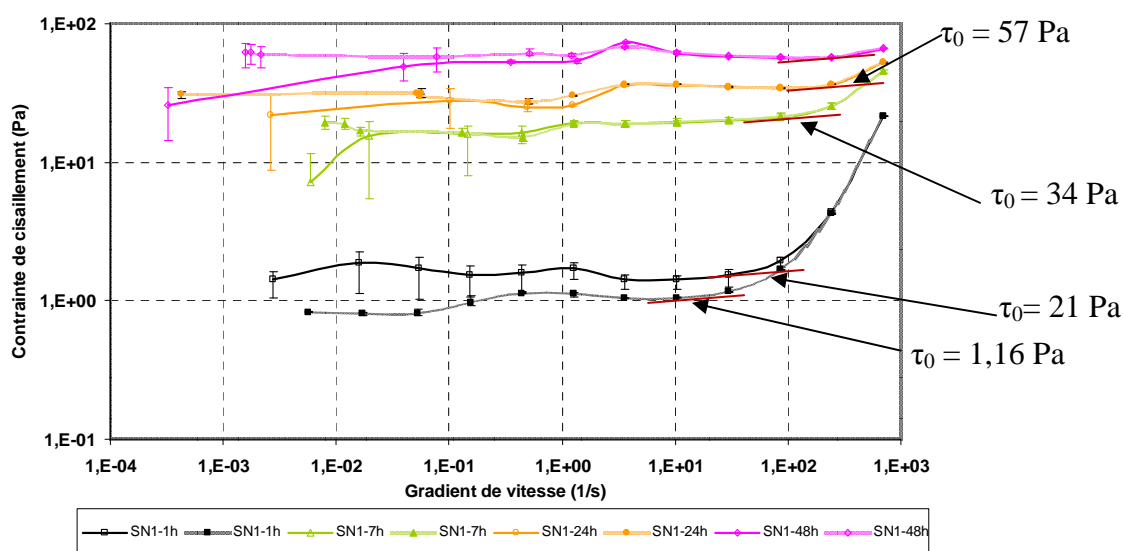


Figure An.10. Evolution du taux de cisaillement en fonction du temps de mûrissement pour les synthèses nitrates ($\text{Ca/P} = 1.67$; $\text{L/S} = 1.5$; T_{amb} , $V_{\text{agitation}} = 400\text{tours/min}$).

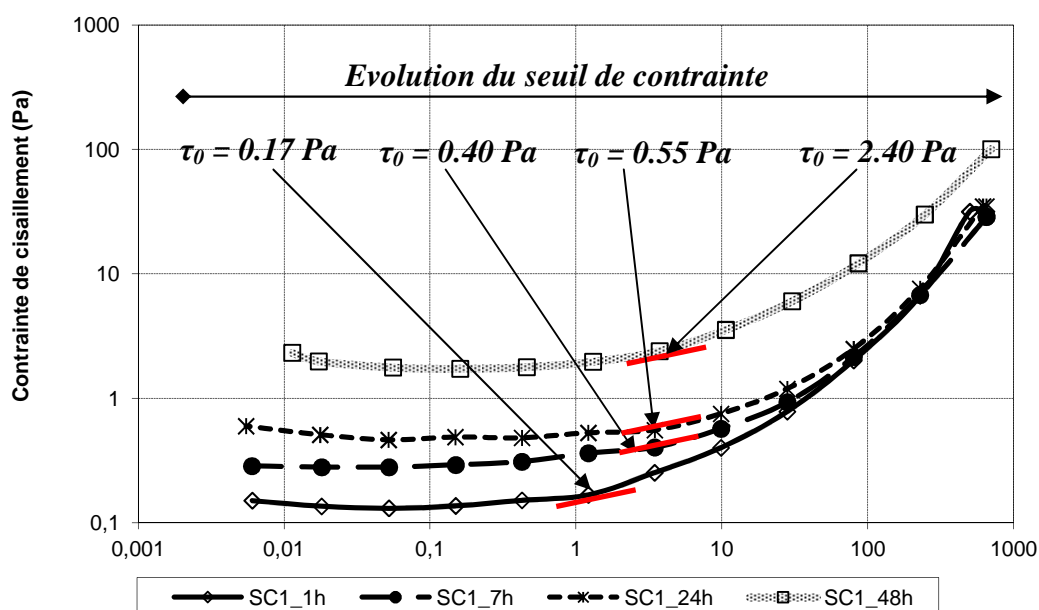


Figure An.11. Evolution du taux de cisaillement en fonction du temps pour les synthèses carbonates ($\text{Ca/P} = 1.67$; $\text{L/S} = 1.5$; T_{amb} , $V_{\text{agitation}} = 400\text{tours/min}$).

Résumé

Les travaux présentés ont pour objectif la valorisation de déchets industriels riches en carbonates pour la préparation de gels phosphocalciques. Ces gels sont destinés à des applications environnementales. Leur synthèse est basée sur la réaction des carbonates de calcium avec une solution de phosphates solubles à température ambiante et à pression atmosphérique. Le procédé élaboré à l'échelle laboratoire consiste à additionner les réactifs en variant les paramètres expérimentaux tels que le Ca/P, la température et la dilution. Cette méthode a été utilisée pour la synthèse de gels à partir de deux types de déchets industriels. Une synthèse de référence a été définie à base de carbonates de calcium purs.

Dans la première partie de ce travail, une caractérisation physico-chimique et thermique des poudres synthétisées a été réalisée par différentes techniques telles que le Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la thermogravimétrie. Les résultats obtenus ont montré la formation de précurseurs de Ca-HAp qui évoluent de phosphates de calcium monocalciques à des particules de Ca-HAp. Une chronologie de cette évolution a été mise en évidence pour les carbonates de calcium purs et confirmée pour les carbonates de calcium issus des déchets industriels. La transformation des carbonates de calcium a été étudiée en réalisant un bilan massique basé sur la consommation des carbonates de calcium. Ce bilan, réalisé à température ambiante, a confirmé un taux de conversion à plus de 90% pour les carbonates de calcium purs, jusqu'à 70% des carbonates issus du premier type de déchet et 50% des carbonates correspondant au deuxième type de déchet. L'influence de certains paramètres expérimentaux s'est avérée primordiale pour l'amélioration de ce taux de conversion et particulièrement l'augmentation de la température.

Dans la deuxième partie de ce travail, les propriétés rhéologiques des gels phosphocalciques ont été étudiées. Le suivi de la viscosité et des caractéristiques élastiques a permis de mettre en évidence la formation d'un gel viscoélastique qui pourrait présenter de nombreux avantages dans des applications environnementales.

Mots clefs : synthèse, adsorbant, valorisation, déchet industriel, carbonate de calcium, gel, rhéologie, viscoélasticité.

Abstract

The aim of this research was the valorization of industrial wastes rich in carbonates to prepare calcium phosphate gels for environmental applications. The phosphocalcic gel was prepared by precipitation from calcium carbonate industrial waste and a phosphate solution.

The process consisted in mixing the reagents under a set of variable parameters (pH, Ca / P, temperature, dilution) to study the influence of each parameter on the conversion rate and the adsorption properties of the synthesized material. A reference hydroxyapatite was prepared following the same procedure with a commercial carbonate grade (98% wt), in order to compare with the waste-made hydroxyapatite. The characterization and chemical analysis of synthesized hydroxyapatites were carried out by means of rheology, particle size, Scanning Electron Microscopy, BET, ThermoGravimetric Analysis – Differential Scanning Calorimetry, X Ray Diffraction and Infrared spectroscopy (Fourier Transformation Infra Red) analysis.

The results obtained led to find out the chronology of the carbonates conversion into Ca-HAp precursors and particles of amorphous Ca-HAp. The kinetics show that the conversion rate is about 90% (wt) for pure CaCO_3 , 70% for the first waste and 50% for the second waste. Monitoring the viscosity and elastic properties has allowed us to demonstrate the formation of a viscoelastic gel.

The synthesis of an elastic gel of calcium phosphate using CaCO_3 waste seems to be a promising way to transform calcium residues into a valuable sorbent. Valorization of this gel in environmental applications for pollution remediation seems to be an advantageous perspective.

Key words: synthesis, adsorbent, valorization, calcium-carbonate waste, gel, rheology, viscoelasticity.